ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Band 122

Inhaltsverzeichnis

Heft 11 u. 12

Originalabhandlungen

Seite

Thilenius, R., Eine Gasbürette mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen (mit 1 Abbildung) 385

Grote, Fr., Kritische Untersuchung der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren 395

Uhl, F. A., Überprüfung der Methode von P. Lederle zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 398

Kolarow, N., Über die Flüchtigkeit des Kaliumsulfats bzw. Natriumsulfats bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums als K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 (mit 3 Abbildungen) 399

Reimers, F., Beiträge zur analytischen Chemie der p-Oxybenzoesäureester (mit 1 Abbildung) 404

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. Bode und H. Ludwig. W. Seith und K. Ruthardt. M. Richter. P. Nylén und N. Wigren) 419

Gasanalyse (A. G. Nasini und P. L. May. Mine Safety Appliances Company. M. G. Jacobson. L. M. Iolsson und I. I. Strishewski. Chemical Department of the South Metropolitan Gas Company. A. Lassieur. Gas Light & Coke Company und W. J. Gooderham) 420

Laboratoriumskolonne (M. L. Selker, R. E. Burk und H. P. Lankelma) 422

Vorlage für Vakuumdestillation (J. B. Cloke) (mit 1 Abbildung) . 423

„Microgram" und „Millimicrogram" (Comittee on Nomenclature, Spelling and Pronounciation of the Americ. Chem. Soc.) 423

Wägefehler durch Temperaturdifferenzen (E. Blade) 423

Heißfiltrationen und Krystallisationen (J. W. Dawson und W. M. Dehn) 424

Nachweis von Rhodanid, Jodid, Bromid und Chlorid (D. Hart und R. Meyrowitz) 424

Silber-Gelatinepapier als Reagens in der Tüpfelanalyse (G. Schwarz) 427

Herstellung und Haltbarkeit cerometrischer Lösungen (G. Frederick Smith und C. A. Getz) 429

Nitritstickstoff-Maßlösungen (W. F. Reindollar) 429

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (H. Lux. H. Ginsberg) 430

Schnellbestimmung von Kupfer in Ferromolybdän, Calciummolybdat usw. (L. Silverman. W. R. Crowell, S. H. Silver und A. L. Spiker) 432

Volumetrische Bestimmung von Selenaten (G. C. Soth und J. E. Ricci) (mit 1 Abbildung) 433

Fortsetzung III. Umschlagseite

Das alte Familienwappen

des Hauses

E. MERCK, DARMSTADT

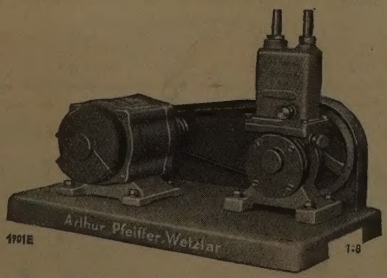
das zur Schutzmarke wurde, weist auf eine zusammenhängende Schaffenstradition von fast drei Jahrhunderten hin. Der Name MERCK gilt in der ganzen Welt als vorbildlich für Leistung und Güte.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

5/2A

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor
ist die
Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum u. Druckluft
Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Soeben erschien:

KOLORIMETRISCHE ANALYSE

Mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie

Von **Dr. B. LANGE**, Berlin

XX, 446 Seiten mit 76 Abbild. u. 21 Tab. In Leinen gbd. RM. 15.—

Der Verfasser des Buches ist seit einem Jahrzehnt als Spezialist auf dem Gebiete lichtelektrischer Zellen und Apparate tätig und im In- und Ausland als Fachmann bekannt. Neben seinen eigenen Arbeiten sind in dem Buche alle neueren Veröffentlichungen über kolorimetrische Methoden sorgfältig und umfassend zusammengestellt.

Inhaltsübersicht.

I. Grundsätzliches und Apparatives. — II. Kolorimetrische Methoden anorganischer Stoffe. — III. Kolorimetrische Methoden organischer Stoffe. Organische Farbreaktionen. — IV. Kolorimetrische Methoden in der physikalischen Chemie. Wasserstoffionenkonzentration. — V. Kolorimetrische Bestimmungen in Medizin und Biologie. — VI. Kolorimetrische Bestimmungen in der Nahrungsmittelchemie.

Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE / BERLIN W 35

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen

MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

E. Schmidt - J. Gadamer

Anleitung zur qualitativen Analyse

Zwölfte Auflage

bearbeitet von Dr. **F. v. Bruchhausen**

o. ö. Professor der pharmazeutischen und angewandten Chemie an der Universität Würzburg

VII, 115 Seiten. 1938. Steif geheftet RM 5.60

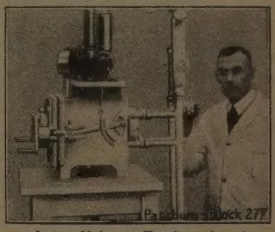
SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Paßburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H., Berlin - Dahlem



Labor-Vakuum-Trockenschrank

Eine Gasbürette mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen *).

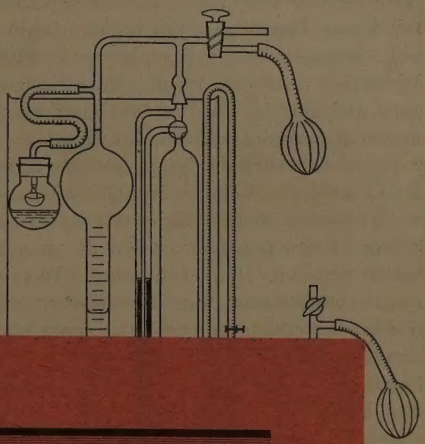
Von

Dr. Rud. Thilenius.

Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 20. August 1941.]

Eine bei der Ausführung von Gasanalysen lästige und nicht nur zeitraubende, sondern durch den Umfang der Rechnung mit ihren Möglichkeiten der Entstellung des Ergebnisses durch Rechenfehler auch gefährliche Erschwerung der Arbeit ist die Notwendigkeit, die abgelesenen Volumina wegen Temperatur und Druck des Gases und der Dampfspannung der Sperrflüssigkeit auf Trockenheit, 0^0 C und 760 *mm* zu korrigieren. Diesen Nachteil haben schon früher erfahrene Praktiker zu mindern gewußt, indem sie ein in runden Zahlen ausgedrücktes



Um das Erscheinen des vorliegenden Heftes und der ersten Hefte des Bandes 123 nicht zu verzögern, wird das Namen- und Sach-Verzeichnis für den Band 122 erst mit einem der nächsten Hefte des Bandes 123 erscheinen.

daß das eigentliche Meßrohr über ein auf Niveaugleichheit einzustellendes Manometer mit einem geschlossenen Kompensationsgefäß verbunden ist. In dieses Kompensationsgefäß wird vor der Benutzung ein für allemal eine kleine Menge Wasser und soviel Luft hineingebracht, daß dieses Luftquantum bei 0^0 C und völliger Trocknung gerade den Druck von 760 *mm* annimmt, wenn das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Verbindungsmanometers gleich hoch steht. Wenn dies geschehen ist, wird jedes auf der Meßseite, also in der Bürette abgesperrte Gasvolumen durch passende Druckeinstellung mit Hilfe des Sperrwassers unter solchen Druck gesetzt werden können, daß das Verbindungsmanometer Niveaugleichheit seiner Quecksilberkuppen zeigt. Dann herrscht aber auch gleichzeitig im zu messenden Gas und im Kompensator gleich hoher Druck, und zwar gerade von dem Betrag, daß das Kompensatorgas auf das Normalvolumen gebracht ist. Das gleiche muß dann auch für das zu messende Gas gelten, d. h. auch dessen Volumen ist nun genau auf den für trockenes Gas von 0^0 C und 760 mm geltenden Wert gebracht. Voraussetzung ist hierbei nur, daß Meßgas und Kompensator genau gleiche Temperatur haben und beide Gase mit reinem Wasser von gleicher Temperatur in Berührung stehen und sich mit dessen Dampf gesättigt haben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die genannten beiden Rezipienten in einem gemeinsamen, gut gerührten Wasserbad unterzubringen. Wie hoch dessen Temperatur ist, ist nun ganz gleichgültig. Es dient nur dazu, die völlige Identität der Temperatur in den maßgebenden Teilen des Apparates sicherzustellen. In der Regel ist zur Herbeiführung der Niveaugleichheit des Quecksilbers im Verbindungsmanometer eine ziemlich erhebliche Druckerhöhung nötig. Beispielsweise muß wasserdampfgesättigtes Gas bei 20^0 auf $760 \cdot 293{,}16/273{,}16 + 17{,}36 = 833$ *mm* Druck gebracht werden, damit es das auf 0^0, 760 *mm* und Trockenheit reduzierte Volumen einnimmt. Das sind 80—90 *mm* über dem mittleren Barometerstand, und dieser Überdruck wird bei niedrigem Luftdruck und höherer Badtemperatur auch noch höher werden. Es muß also darauf geachtet werden, daß alle Verbindungen, Schläuche, Gummistopfen und Schliffe diesen Drucken widerstehen und hierbei noch völlig gasdicht sind und bleiben.

Die Größe und Form der Bürette richtet sich nach der verlangten Analysengenauigkeit, ebenso die etwaige Einengung des geteilten röhrenförmigen Bürettenteils. In einem ausgeführten Fall reichte z. B. der Meßteil der Bürette von 680 bis 880 *ccm* und war in ganze Kubikzentimeter eingeteilt, deren Striche etwa 2 *mm* Abstand hatten. Unter der Teilung ist eine etwa 15% des Maximalvolumens fassende Erweiterung vorgesehen, da ja im Anfang das Gas bei etwa Atmosphärendruck entwickelt, dann aber unter 10—12%iger, zur Korrektion auf Normalbedingungen nötiger Kompression gemessen wird.

Das Kompensationsgefäß kann theoretisch beliebig klein sein, da es

auf seinen Absolutwert nicht ankommt. Die Empfindlichkeit der Einstellung des Verbindungsmanometers auf Niveaugleichheit wächst aber mit der Größe des Kompensationsvolumens und umgekehrt mit der Weite des Manometerrohrs. Da aber enge Manometerrohre Störungen, die von der hohen Capillardepression des Quecksilbers herrühren, stärker ausgesetzt sind, haben wir als Rohrweite hierfür .6—8 *mm* gewählt und das Volumen des Kompensators etwa 1 *l* groß gemacht, also von gleicher Größenordnung wie das maximale Meßvolumen. Dieser Kompensator ist als Zylinder von etwa 40 *cm* Länge ausgebildet, so daß er durch alle die Temperatur des Gases bestimmenden Wasserschichten hindurchgeht und eine den vollständigen und raschen Wärmeausgleich fördernde, möglichst große Oberfläche erhält. Mittels eines auf dieses Gefäß gesetzten Dreiweghahns ist das Verbindungsmanometer so angesetzt, daß 1. der Kompensatorzylinder leicht ohne Benetzung des Manometers mit einigen Kubikzentimetern Wasser beschickt werden kann, 2. das Verbindungsmanometer leicht mit Quecksilber zu füllen ist und 3. nach geschehener Füllung und Herstellung des zur Ausführung der Kompensation nötigen Anfangsdrucks das Kompensationsgefäß bequem und sicher abgetrennt werden kann, während die Verbindung zwischen dem Manometer und dem Meßvolumen aufrecht erhalten bleibt. Da bei unvorsichtigem oder ungeschicktem Arbeiten auch einmal Wasser in das Manometer geraten kann, wurde der das Manometer tragende Kompensator durch einen Schliff so mit der Bürette verbunden, daß beide Teile nötigenfalls leicht abgenommen, gereinigt und neu beschickt werden können. Dieser Schliff wird zweckmäßig mit weißem Kittlack (etwa von der Firma Lilliendahl, Neudietendorf, Thür.) heiß bestrichen und heiß eingesetzt, um seiner dauernden Gasdichtigkeit versichert zu sein. Auch zähes Apiezonfett hat sich bewährt. Der Dreiweghahn am Kompensator kann nur mit Apiezonfett oder einem ähnlichen zähen Fett gedichtet werden. Da er nach vollendeter Einstellung nicht mehr betätigt wird, bis einmal eine Korrektur oder Neubeschickung notwendig wird, so schadet eine etwaige Neigung des Hahnfetts zum Verharzen nichts, wenn nur die Gasdichtigkeit nicht darunter leidet und ein späteres Wiederöffnen, gegebenenfalls nach leichter Erwärmung, nicht unmöglich wird. Beim Einstellen dagegen ist ein Erwärmen dieses Hahnes unstatthaft und unmöglich, weil er hierbei in das Wasser des Badtrogs untergetaucht sein muß.

Das Gasentwicklungs- bzw. Reaktionsgefäß ist ein weithalsiges Rundkölbchen von 100—300 *ccm* Fassungsvermögen, das mit einem sehr gut passenden Gummistopfen verschlossen werden kann. Das Gasableitungsrohr, das diesen Gummistopfen durchsetzt, trägt an seinem unteren Ende ein angeschmolzenes Glashäkchen, an das ein zur Aufnahme der festen Reaktionskomponente bestimmtes Glasschälchen in Henkelkorbform angehängt werden kann.

In den Rundkolben gibt man den flüssigen Reaktionsteilnehmer in Form einer meist wäßrigen Lösung geeigneter Konzentration. Das Gasentbindungsrohr wird durch einen einwandfreien, insbesondere innen glatten, nicht zu dünnwandigen Gummischlauch mit der Zuleitung zur Bürette verbunden. Dieser Schlauch soll so lang sein, daß man das Reaktionskölbchen angeschlossen aus dem Bad nehmen und gegebenenfalls außerhalb des Bades anwärmen kann. Das ist in manchen Fällen nötig, um besonders gegen Ende träg verlaufende Reaktionen in tragbarer Zeit zum Abschluß zu bringen.

Das untere Ende der Meßbürette wird durch einen längeren Gummischlauch mit dem außerhalb des Bades auf dem Tisch stehenden und etwa das $1\frac{1}{2}$fache des Meßrohrs fassenden Niveaugefäß verbunden. Um ein Knicken des Schlauches zu verhüten, wird dieser über einen passend gekrümmten Schlauchträger am oberen Badrand gehängt.

Der zur Reduktion auf das Normalvolumen erforderliche Überdruck beträgt, wie schon gesagt, um 80 *mm* Hg oder etwa 1 *m* Wassersäule oder etwas mehr. Man könnte diesen Überdruck einfach durch Heben des Niveaugefäßes erzeugen, wird das aber besonders dann als sehr unbequem empfinden, wenn die Meßbürette und dementsprechend auch das Niveaugefäß ein größeres Volumen haben. Wir setzen daher lieber auf den Hals der Niveauflasche mit festsitzendem Gummistopfen ein T-Rohr auf, das einerseits einen Gummiballon, andererseits einen Hahn trägt. Während der Gasentwicklung muß dieser Hahn geöffnet sein, bei der Erzeugung des Überdrucks vor Beginn und nach Beendigung der Analyse wird er geschlossen und nun mit dem Gummigebläse der Druck in der Flasche und damit auch in dem abgesperrten, zu messenden Gas bis zum Einspielen der Quecksilberkuppen des Manometers auf gleiche Höhe vermehrt. Mittels zweier in etwa 5 *cm* Abstand auf dem Schlauch sitzender Schraubenquetschhähne läßt sich zum Schluß eine Art mikrometrischer Feineinstellung erreichen. Nach Einstellung des Bürettensperrwassers auf die Anfangsmarke der Teilung enthält die Apparatur schon eine beträchtliche Luftmenge. Damit durch deren spätere Kompression kein Fehler entsteht, muß sie zunächst ebenfalls auf Normalbedingungen verdichtet werden, ehe mit der Gasentwicklung begonnen werden kann. Hierzu dient eine zweite Gummibirne, die über einen Zweiweghahn über der Meßbürette angeordnet ist. Nachdem man den fertig beschickten Reaktionskolben so tief in das Wasserbad eingesenkt hat, daß der Gummistöpsel ganz eintaucht, werden zuerst die beiden Schraubenquetschhähne geöffnet; bei offener Verbindung am Zweiweghahn zwischen Reaktionsraum und Außenluft, aber geschlossenem Hahn an der Sperrwasserflasche wird nun das Sperrwasser mittels der unteren Gummibirne in der Bürette hochgetrieben, bis es die Nullmarke erreicht oder wenig überschreitet. In diesem Augenblick klemmt man den Sperrwasserschlauch mit der linken Hand zu und

schließt mit der rechten den unteren Schraubenquetschhahn. Dann wird die obere Gummibirne durch den Zweiweghahn mit dem Bürettenraum verbunden und durch Einpressen von Außenluft der Gasdruck im Apparat soweit erhöht, daß das Quecksilber im Verbindungsmanometer fast zum Einspielen auf gleiche Höhe kommt. Der Zweiweghahn muß sofort wieder geschlossen werden. Durch die Druckerhöhung ist nun das Sperrwasser meist etwas unter die Nullmarke gesunken. Durch zweckmäßiges Betätigen der beiden Schraubenquetschhähne und Drücken des zwischen ihnen liegenden Schlauchstücks wird das Sperrwasser wieder genau bis zur Nullmarke getrieben und ein etwa noch vorhandener Niveaufehler am Manometer mit der oberen Druckbirne korrigiert. Nach einigen Minuten ist dieses Verfahren zu wiederholen, bis nach 10 Minuten Wartezeit gleichzeitig das Sperrwasser an der Nullmarke steht und das Quecksilber in beiden Manometerschenkeln gleiche Höhe hat oder doch wenigstens beide Kriterien durch alleinige Verschiebung des Sperrwassers auf die Nullmarke erreicht werden. Damit ist dann gleichzeitig bewiesen, daß keine Undichtigkeit vorhanden ist. Tritt aber nach längerem Verweilen nach richtiger Einstellung mehrmals eine Abweichung in der Weise ein, daß bei Einstellung auf gleiche Kuppenhöhe das Sperrwasser nicht auf Null steht oder umgekehrt, so ist eine Undichtigkeit vorhanden, die dann unter allen Umständen zunächst aufgesucht und beseitigt werden muß. Die auf dem Manometer verschiebbar angebrachte Blechblende wird mit ihrem Unterrand bis unmittelbar über die Quecksilberkuppen herangeschoben. Man kann dann Höhenunterschiede von weniger als 0,1 *mm* mit Sicherheit erkennen. Eine während der Wartezeit eintretende Änderung der Badtemperatur ist, wenn das Bad gut (z. B. mit Luft) gerührt wird, ohne jeden Einfluß auf die Güte oder Konstanz der Einstellungen, wie man aus dem dargelegten Prinzip ohne weiteres einsieht.

Bevor mit der Bürette gearbeitet werden kann, ist die ein für allemal gültige Füllung des Kompensators vorzunehmen. Hierbei ist es angenehm, wenn Bad- und Zimmertemperatur recht nahe übereinstimmen, damit der für diese Temperatur besonders zu berechnende und einzustellende Überdruck im Verlauf der zur Justierung (besonders beim erstenmal!) nötigen längeren Zeit keine störende Änderung erfährt und man nicht genötigt wird, die Arbeit mit neu berechnetem Überdruck zu wiederholen.

Der Gang dieser Rechnung wurde schon angedeutet. Ein bei 0^0 und 760 *mm* trocken abgesperrtes Gasvolumen hat bei der Badtemperatur t^0, nachdem es sich hierbei mit Wasserdampf gerade gesättigt hat, den Druck $p = 760 . \frac{273{,}16 + t}{273{,}16} + w_t$, wobei w_t der für t^0 geltende Sättigungsdruck des Wasserdampfes ist. Dieser Druck wird im allgemeinen etwa 70—80 *mm* höher sein als der gerade herrschende Luftdruck b. Um ihn einzustellen hat man nur nötig, ein kleines offenes Quecksilbermanometer an Stelle des

Reaktionskölbchens anzuschließen und nun, während der Dreiweghahn am Manometer alle drei Wege miteinander verbindet und das Verbindungsmanometer daher keinen Druckunterschied angibt (kontrollieren!), soviel Überdruck mit dem über der Bürette sitzenden Gummiballon zu erzeugen, als dem Überschuß des berechneten Gasdrucks über den gleichzeitig herrschenden Barometerstand entspricht. Der Stand des Sperrwassers in der Bürette ist dabei gleichgültig. Sobald das Hilfsmanometer genau den Druck p—b anzeigt, wird der Dreiweghahn am Kompensator so gedreht, daß die direkte Verbindung zwischen Kompensatorraum und Reaktionsraum gesperrt wird und nur noch die Verbindung beider über das Verbindungsmanometer vorhanden ist. Man überzeugt sich nochmals davon, daß beim Ändern des Drucks im Reaktionsraum, z. B. beim Entlasten durch Öffnen des Zweiweghahns oder beim Erhöhen des Drucks mit dem oberen Gebläseballon, das Quecksilber im Verbindungsmanometer spielt und daß beim genauen Einstellen der Höhengleichheit am Verbindungsmanometer das Hilfsmanometer wieder den genau vorher berechneten Überdruck anzeigt. Falls der Barometerstand sich in der Zwischenzeit erhöht haben sollte, muß die Hilfsmanometerangabe um ebensoviel niedriger herauskommen und umgekehrt. Um dem Benutzer die Rechenarbeit zu sparen, geben wir eine hier gekürzt wiedergegebene Tafel des erforderlichen Gasdrucks im Kompensator im Temperaturgebiet von 15—30° C dem Apparat bei. Eine zweite Tafel gibt die Verbesserungen, die an den Ablesungen an der auf Glas geteilten Millimeterskala des Hilfsmanometers anzubringen sind, weil diese wegen der starken Wärmeausdehnung des Quecksilbers zu hoch sind. Zum berechneten Druckwert addiert geben sie die zu fordernde Ablesung am Manometer, von der Ablesung subtrahiert den auf 0° reduzierten wirklichen Überdruck.

Tafel I.

Binnendruck (p) eines bei 760 *mm* und 0° C mit trockenem Gas gefüllten Raums nach Erwärmung auf t° unter Sättigung mit Wasserdampf bei dieser Temperatur.

t°	p (*mm*)	t°	p (*mm*)
15	814,52	25	853,32
16	818,16	26	857,56
17	821,83	27	861,87
18	825,56	28	866,26
19	829,34	29	870,74
20	833,19	30	875,30
21	837,09		
22	841,04		
23	845,06		
24	849,16		

Tafel II.

Korrektion des Hilfsmanometers.

t°	dh (100 *mm*)	t°	dh (100 *mm*)
15	0,26	25	0,44
16	0,28	26	0,45
17	0,30	27	0,47
18	0,31	28	0,49
19	0,33	29	0,51
20	0,35	30	0,52
21	0,37		
22	0,38		
23	0,40		
24	0,42		

Damit ist dann die Einstellung des Kompensatorinhalts beendet, und es darf weiterhin an dem Dreiweghahn nicht gerührt werden. Man wird zweckmäßig in den ersten Tagen nach der Füllung einigemale das Hilfsmanometer an Stelle des Reaktionskölbchens ansetzen, den Luftinhalt

unter Druck setzen, bis das Verbindungsmanometer Druckgleichheit mit dem Kompensator zeigt, den dazu nötigen Überdruck ablesen und prüfen, ob dieser Überdruck genau dem aus der Tabelle entnommenen, zum herrschenden Luftdruck und der jeweiligen Badtemperatur gehörenden Überdruck entspricht. Das muß der Fall sein, solange keine Luft aus dem Kompensator durch eine Undichtigkeit entwichen ist. Stellen sich hierbei Abweichungen heraus, so muß die Undichtigkeit aufgesucht, beseitigt und der Kompensator neu beschickt werden. Auch bevor man nach längerem Nichtgebrauch die Bürette wieder benutzt, wird man sich zweckmäßigerweise davon überzeugen, daß der Füllungszustand des Kompensators noch in Ordnung ist.

Zur Beschreibung des Analysenvorgangs verfolgen wir am besten ein praktisch ausgeführtes Beispiel.

Als Ausgangsmaterial wurde ein mit einer eisernen Feile hergestelltes Feilicht aus einem angeblich 99,99%igen Al-Gußblock verwendet. Die Feilspäne waren mit etwa 3 n-Salzsäure mehrmals abgeätzt, dann mit Alkohol gewaschen und nach scharfem Absaugen bei 30° getrocknet worden. Sie wurden im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt.

In den 300 *ccm*-Kolben kamen 10 *g* KOH in Plätzchenform und 100 *g* Wasser, in das Glaskörbchen 0,6440 *g* Feilicht. Nach festem Aufsetzen des Gummistopfens, dessen Ableitungsrohr bereits mit der Bürette verbunden war, wurde das beschickte Reaktionskölbchen in das Bad gebracht, der obere Hahn geöffnet und mittels des unteren Gebläses das Sperrwasser bis etwas über die obere Nullmarke getrieben. Sogleich wurde der untere Quetschhahn geschlossen und mit der oberen Gebläsebirne nach Umlegen des Zweiweghahns soviel Überdruck im Reaktionskolben erzeugt, daß das Verbindungsmanometer fast auf Niveaugleichheit kam. Durch Nachfördern von Wasser aus dem Sperrwasserschlauch unter abwechselnder Benutzung der beiden Quetschhähne wurde dann das Sperrwasser genau auf die Nullmarke und mit vorsichtigem Entlasten oder Pressen am Zweiweghahn die scharfe Niveaugleichheit der Kuppen im Verbindungsmanometer hergestellt. Nach 10 Minuten Warten war das Sperrwasser etwas abgesunken und ebenso der Druck im Verbindungsmanometer eine Kleinigkeit zurückgegangen. Nach Neueinstellung des Sperrwassers auf die Nullmarke stimmte auch die gleiche Kuppenhöhe im Verbindungsmanometer wieder genau, ein Beweis für den eingetretenen völligen Temperaturausgleich und die Dichtigkeit der Apparatur.

Nunmehr wurden die beiden Quetschhähne am Sperrwasserschlauch und der Hahn über der Niveauflasche zunächst wieder geöffnet (nicht vergessen!), das Kölbchen wurde aus dem Bad genommen und das Körbchen mit einem kurzen Ruck zum Abfallen gebracht. Durch Erwärmen

des Kolbeninhaltes auf schließlich etwa 70° C wurden die Aluminiumspäne in etwa 2 Stdn. restlos in Lösung gebracht. Darauf wurde das Reaktionskölbchen in das Wasserbad zurückgebracht und durch Erhöhen des Drucks in der Niveauflasche so viel Sperrwasser in das Bürettenrohr gedrückt, daß wieder Niveaugleichheit der Kuppen im Verbindungsmanometer eintrat. Nach 10 Min. mußte die Einstellung verbessert werden, nach weiteren 10 Min. nur noch ganz wenig, nach nochmals 10 Min. waren alle Einstellungen unverändert. Die Ablesung ergab 798,0 *ccm* H_2.

Unter Zugrundelegung der Zahlen in den logarithmischen Rechentafeln von Küster-Thiel (1940) wurden demnach gefunden:

$$798{,}0 \cdot 0{,}8014 = 639{,}5\ mg\ \text{Al}$$

oder 99,30%. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, daß das Metall kein okkludiertes Gas enthielt, was nicht genau zutraf. Hierauf soll an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden.

Um ein Urteil über die erreichbare Genauigkeit zu ermöglichen, stelle ich hier die Resultate der in ganz gleicher Weise durchgeführten weiteren Analysen des gleichen Materials zusammen:

Einwage	H_2	Al	%
0,6440	798,0	0,6395	99,30
0,6450	798,9	0,6403	99,37
0,6474	801,4	0,6423	99,30
0,6445	797,7	0,6393	99,28
0,6445	797,4	0,6391	99,26
0,6449	798,6	0,6400	99,33
0,6457	800,3	0,6413	99,42
0,6445	797,5	0,6391	99,25
			99,31

Die Streuung der Prozent-Werte rührt zum weitaus größeren Teil daher, daß das den Mindergehalt an Aluminium-Metall hauptsächlich verursachende Aluminiumoxyd nicht homogen im Block verteilt ist.

Das führt auf die Frage, welche Fehlerquellen noch denkbar sind, wenn man von Undichtigkeiten, unrichtiger Einstellung des Kompensators, Ablesefehlern und Irrtümern absieht. Dann bleiben eigentlich nur zwei Fehlerquellen übrig. Die eine besteht in der Löslichkeit des zu messenden Gases im Sperrwasser und die zweite darin, daß bei höheren Badtemperaturen die Kuppengleichheit im Verbindungsmanometer wegen der stärkeren Wärmeausdehnung des Quecksilbers gegenüber der des Glases einen etwas höheren Binnendruck ergibt, als die mitgeteilte Drucktafel ausweist.

Bezüglich des ersten Punkts ist zu beachten, daß die Berührungsfläche zwischen Sperrwasser und Gas nur während ziemlich kurzer Zeit im Beginn der Gasentwicklung den Betrag von 30—50 *qcm* entsprechend

dem waagerechten Querschnitt der oberen Erweiterung des Meßraums erreicht, gegen Ende sich aber auf den engen Querschnitt des Meßrohrs selber (etwa 4 *qcm*) beschränkt. Wenn aber die Flüssigkeit in der Grenzfläche z. B. mit Wasserstoff gesättigt ist, muß dieses gelöste Gas erst aus der Oberflächenschicht in die Tiefe diffundieren, damit in der Grenzfläche neue Gasmengen in Lösung gehen können. Diese Diffusion verläuft bekanntlich aber sehr langsam.

Bei Atmosphärendruck und 20° nimmt 1 *ccm* Wasser

0,0182 *ccm* H_2
0,0310 „ O_2
0,0152 „ N_2 bis zur Sättigung auf. Auf der

anderern Seite gibt aber das zunächst nahezu luftgesättigte Sperrwasser Sauerstoff und Stickstoff aus den der Grenzfläche benachbarten Wasserschichten an den Gasraum ab, solange ihr Partialdruck hier niedriger ist, als er in der Luft war, die vorher zur Sättigung des Wassers gedient hatte, also für O_2 0,21, für N_2 0,79 Atm. Da bei 20° im Kubikzentimeter Wasser unter diesen Umständen 0,00636 *ccm* O_2 und 0,0123 *ccm* N_2 gelöst sind, also die Löslichkeiten der Luftgase von ähnlicher Größenordnung sind wie z. B. die des Wasserstoffs, so wird zunächst im wesentlichen ein gegenseitiger Austausch eintreten und erst nach längerer Zeit die dann allerdings überwiegende Absorption des Wasserstoffs sich bemerkbar machen. Dementsprechend findet man nach anfänglichem Konstantbleiben des reduzierten Gasvolumens nach etwa einer Stunde die ersten Anzeichen einer Volumenabnahme, die nach 24 Stdn. 5—10 *ccm*, nach 2 Tagen etwa das Doppelte beträgt und bei wiederholter Benutzung des gleichen Sperrwassers bei derselben Analysenart infolge der allmählich eintretenden Sättigung weiter zurückgeht. Da aber in der Niveauflasche das Sperrwasser wieder mit Luft in Berührung kommt, wird eine völlige Sättigung nicht zustandekommen, und es ist daher aus diesem Grunde immer mit einem gewissen Verlust zu rechnen. Wie gezeigt, ist dieser in den beiden ersten Stunden aber noch sehr klein.

Die zweite genannte Fehlerquelle bedingt eine Verlängerung der Quecksilbersäule um denselben Betrag wie die Barometerstandskorrektion an einem Barometer mit Glasskala. Für eine Länge der Schenkelfüllung von $2 \cdot 22{,}5 = 45$ *cm* ist die Verlängerung der Füllung von 20 bis 25° C 0,39 *mm*, also je Kuppe 0,20 *mm*. Um das hierbei im Manometerrohr verdrängte Volumen wird also der Kompensatorinhalt komprimiert. Bei einem Rohrquerschnitt von 0,4 *qcm* fällt also das Kompensatorvolumen von 1000 *ccm* auf 999,92, sodaß auch das zu messende Gasvolumen um 0,008% zu klein gemessen wird. Dieser Fehler wird um so weniger Bedeutung haben, als die Temperaturänderung im Bad auch in einigen Stunden selten 1—2° C zu erreichen pflegt.

Die Ablesegenauigkeit im eigentlichen Sinn wurde bestimmt, indem eine größere Zahl von Einstellungen auf Kuppengleichheit am gleichen Luftvolumen vorgenommen wurde, die zugehörigen Volumablesungen an der Bürette dagegen von einem zweiten Beobachter durchgeführt wurden. So entstanden die beiden folgenden Reihen von Werten, bei der ersten Reihe wurde mit unbewaffnetem Auge, bei der zweiten mit einer Uhrmacherlupe von 5 *cm* Brennweite abgelesen.

768,8	0,04	0,0016	768,6	0,11	0,0121
8,7	6	36	8,8	9	81
8,8	4	16	8,7	1	1
8,9	14	196	8,7	1	1
8,8	4	16	8,8	9	81
8,7	6	36	8,8	9	81
8,8	4	16	8,8	9	81
8,8	4	16	8,7	1	1
8,7	6	36	8,7	1	1
8,6	16	256	8,6	11	121
8,7	6	36	8,7	1	1
8,8	4	16	8,6	11	121
768,76		692:11 = 0,0063	768,71		692:11 = 0,0063.

Die Ablesung mit der Lupe hat also die Ablesegenauigkeit nicht erhöhen können. Der mittlere Fehler für die einzelne Ablesung ist übereinstimmend für beide Reihen $+0{,}08$ *ccm*, das Reihenmittel ist auf $+0{,}02$ *ccm* zuverlässig.

Diese erstaunlich hohe Ablesegenauigkeit läßt sich bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit bei weitem nicht ausnutzen, da die Unsicherheit des Ergebnisses aus der Gasabsorption z. B. bei H_2 etwa 0,5 *ccm* beträgt. Will man hier weiterkommen, so muß das Sperrwasser durch Quecksilber ersetzt werden. Das bedingt dann einen wesentlich robusteren Bau der Bürette und des Stativs. Wir wollen hierauf um so weniger eingehen, als eine derartige Steigerung der Ablesegenauigkeit nur dann sinnvoll wäre, wenn auch die Genauigkeit der Einwage entsprechend weit getrieben würde. Eine Ablesegenauigkeit von 0,1 *ccm* oder 1/10000 des Volumens würde eine Wägegenauigkeit beim Aluminium z. B. von 0,05 *mg* erfordern. Aber auch das wird nichts helfen, solange die Gasdichten und die Atomgewichte der Reaktionsteilnehmer nicht mindestens ebenso genau bekannt sind. Bei dem als Beispiel betrachteten Aluminium ist dessen Atomgewicht bis heute nur auf 1/3000 bekannt, hier wäre also die an sich mögliche höchste Ablesegenauigkeit noch gar nicht ausnutzbar.

Zum Schluß mag noch der fast selbstverständliche Hinweis gestattet sein, daß, wenn die Einwage gerade so hoch gewählt wird, daß sie, aus-

schließlich aus dem reinen gasliefernden Stoff bestehend, gerade 1000,0 bzw. 100,0 *ccm* Gas liefern würde, die reduzierte Gasablesung an der Bürette ohne jede Rechnung sogleich den Promille- bzw. Prozentgehalt des Ausgangsmaterials an diesem Stoff ergibt. Wir haben damit die einfachste Form einer quantitativen Bestimmung, die sich überhaupt denken läßt.

Kritische Untersuchung der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren.

Von

Friedrich Grote.

[Eingegangen am 30. August 1941.]

Die Anwendung des Chromatverfahrens zur Bestimmung des Bleigehaltes in Erzen ist wegen der verhältnismäßig kurzen Ausführungsdauer und Einfachheit sehr beliebt, obwohl dieses Verfahren bei Anwendung des theoretischen Faktors 0,6411 nicht an die Genauigkeit der Sulfatmethode heranreicht. Aus diesem Grunde wurde auch von der Einführung des Chromatverfahrens als Schiedsanalysenmethode abgesehen.

Zweck dieser Untersuchung sollte sein, festzustellen, welchen Faktor man bei der Errechnung des Bleigehaltes aus dem gebildeten Bleichromatniederschlag verwenden muß, um genaue Werte zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial dienten reines Bleisulfat, das in essigsaurer Ammoniumacetatlösung gelöst wurde, und ein hochprozentiges Bleikonzentrat, dessen Bleigehalt von zwei verschiedenen Laboratorien nach den Richtlinien des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute mit sehr guter Übereinstimmung bestimmt wurde.

Um festzustellen, ob die Zusammensetzung des Niederschlages mit der Konzentration der Bleiacetatlösung wechselte, wurden verschiedene Mengen der oben genannten Substanzen eingewogen.

Die Fällung selbst wurde in essigsaurer siedender Bleiacetatlösung vorgenommen. Als Fällungsmittel wurde eine essigsaure 0,5 n-Kaliumdichromatlösung verwendet. In allen Fällen wurde das Doppelte der erforderlichen theoretischen Menge hinzugegeben. Das Kochen wurde nach erfolgter Zugabe des Fällungsmittels noch etwa 10 Min. fortgesetzt. Nach zweistündigem Stehen erfolgte die Filtration unter Verwendung von vorher gewogenen Glasfiltertiegeln 1 G 4. Als Waschflüssigkeit wurde heißes destilliertes Wasser gebraucht. Das Trocknen des Niederschlages erfolgte 1 Stde. bei 105 und 2 Stdn. bei 160° C.

Die Zahlentafel I veranschaulicht die Werte, die bei Verwendung von reinstem Bleisulfat, das zur Titerstellung für die titrimetrische Bleibestimmung nach Alexander dient, gefunden wurden.

Zahlentafel I.

Gegeben Bleisulfat g	Entsprechend Blei g	Mit Faktor 0,6411 errechnet Blei g	Differenz	Empirischer Faktor
0,025	0,0171	0,0172	+ 0,0001	0,6374
0,050	0,0342	0,0344	+ 0,0002	0,6373
0,10	0,0683	0,0687	+ 0,0004	0,6373
0,20	0,1367	0,1374	+ 0,0007	0,6378
0,30	0,2050	0,2060	+ 0,0010	0,6384
0,40	0,2733	0,2747	+ 0,0014	0,6378
0,50	0,3417	0,3434	+ 0,0017	0,6379
0,60	0,4100	0,4122	+ 0,0022	0,6376
0,70	0,4783	0,4807	+ 0,0024	0,6381
0,80	0,5466	0,5496	+ 0,0030	0,6376
0,90	0,6150	0,6180	+ 0,0030	0,6380
1,00	0,6833	0,6867	+ 0,0034	0,6380
1,10	0,7516	0,7556	+ 0,0040	0,6377

Bei der Zahlentafel II (S. 397) wurde ein Bleikonzentrat verwendet, das oben schon näher beschrieben wurde. Der Bleigehalt wurde von dem einen Laboratorium mit 76,65% und von dem anderen mit 76,67% angegeben. Für die Versuchsreihe wurde der Mittelwert 76,66% zugrunde gelegt.

Aus den Zahlenreihen der Tafeln I und II geht hervor, daß der mit dem theoretischen Faktor berechnete Wert dauernd zu hoch liegt. Es müssen demnach mehr CrO_4-Ionen gebunden werden als theoretisch erforderlich. Naheliegend war deshalb, nachzuprüfen, wie hoch der Überschuß an CrO_4-Ionen war. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Niederschläge von Bleichromat gelöst; in diesen Lösungen wurde der CrO_4-Gehalt festgestellt.

Die in der Zahlentafel III (S. 397) festgelegten Zahlen bestätigen die Richtigkeit der Annahme, daß die Menge der gebundenen CrO_4-Ionen die der theoretisch erforderlichen übersteigt.

Folgerung: Aus den Zahlentafeln I—III kann man ersehen, daß die Differenz zwischen theoretisch erforderlicher und tatsächlich gebundener Menge CrO_4-Ionen von der Höhe des Bleigehaltes abhängig ist und fast proportional ansteigt. Folglich müßte es bei Anwendung eines

empirischen Faktors möglich sein, genaue Werte zu erhalten, die mit den Zahlen, die sich aus der Sulfatmethode ergeben, gut übereinstimmen.

Zahlentafel II.

Gegeben Konzentrat mit 76,66% Pb g	Entsprechend Blei g	Mit Faktor 0,6411 errechnet Blei g	Differenz g	Empirischer Faktor
0,0261	0,020	0,0201	0,0001	0,6379
0,0522	0,040	0,0402	0,0002	0,6379
0,0783	0,060	0,0604	0,0004	0,6368
0,1044	0,080	0,0804	0,0004	0,6379
0,1304	0,100	0,1005	0,0005	0,6379
0,1565	0,120	0,1205	0,0005	0,6384
0,1826	0,140	0,1407	0,0007	0,6386
0,2087	0,160	0,1609	0,0009	0,6376
0,2348	0,180	0,1810	0,0010	0,6376
0,2609	0,200	0,2012	0,0012	0,6373
0,3261	0,250	0,2515	0,0015	0,6373
0,3913	0,300	0,3016	0,0016	0,6377
0,4565	0,350	0,3517	0,0017	0,6380
0,5218	0,400	0,4020	0,0020	0,6379
0,5870	0,450	0,4524	0,0024	0,6377
0,6522	0,500	0,5027	0,0027	0,6376
0,7175	0,550	0,5528	0,0028	0,6378
0,7827	0,600	0,6030	0,0030	0,6379
0,8479	0,650	0,6532	0,0032	0,6379
0,9131	0,700	0,7035	0,0035	0,6379
0,9783	0,750	0,7537	0,0037	0,6379
1,0436	0,800	0,8040	0,0040	0,6379

Zahlentafel III.

Gegeben Blei g	Erforderliche Menge CrO_4 g	Gebundene Menge CrO_4 g	Differenz g
0,1000	0,05608	0,0567	0,0006
0,2000	0,11216	0,1135	0,0013
0,3000	0,16824	0,1705	0,0023
0,4000	0,22432	0,2272	0,0029
0,5000	0,28040	0,2840	0,0036
0,6000	0,33648	0,3409	0,0044
0,7000	0,39256	0,3975	0,0049
0,8000	0,44864	0,4543	0,0057

Die Zahlentafel IV vergleicht Werte, die nach der Sulfatmethode erhalten worden sind, mit denen, die sich aus der Chromatmethode bei Verwendung des empirischen Faktors 0,6378 ergeben haben.

Zahlentafel IV.

Bezeichnung	Nr.	Gefunden Blei nach der Sulfatmethode %	Gefunden Blei nach dem Chromatverfahren (F = 0,6378) %	Differenz %
Bleierz	1	5,12	5,10	— 0,02
„	2	12,65	12,67	+ 0,02
„	3	15,12	15,17	+ 0,05
„	4	17,17	17,13	— 0,04
„	5	27,50	27,52	+ 0,02
Bleikonzentrat	1	64,20	64,25	+ 0.05
„	2	69,51	69,53	+ 0,02
„	3	70,45	70,38	— 0,07
„	4	73,28	73,30	+ 0,02
„	5	76,66	76,66	± 0

Zusammenfassung.

Die hier mitgeteilte kritische Untersuchung des Chromatverfahrens zur Bleibestimmung in Erzen liefert den Beweis, daß es bei Anwendung eines empirischen Faktors möglich ist, genaue Werte zu erhalten. Bei Bestätigung meiner Ausführungen von anderer Seite könnte geprüft werden, ob dieses Verfahren nicht als Schiedsmethode brauchbar ist.

Überprüfung der Methode von P. Lederle zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat[1]).

Von

F. Alfred Uhl.

Institut für Ackerbau und Bodenforschung
der Versuchs- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Wien.

[Eingegangen am 5. September 1941.]

Wegen der großen Bedeutung, die jeder Vereinfachung der Untersuchungsmethodik in der Praxis zukommt, wurde im hiesigen Institut eine Reihe phosphorsäurehaltiger Materialien nach der genannten Methode analysiert.

[1]) Diese Ztschrft. **121**, 214 (1941).

Es wurden untersucht: 7 Thomasschlacken verschiedener Herkunft, 1 „Zitrophosphat", 1 Kalkphosphat, 1 Knochensuperphosphat, 2 Superphosphatproben und 1 Bodenprobe, die mit Salzsäure und mit Schwefelsäure aufgeschlossen wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Thomasschlacke Nr.	Acetonmethode	Glühmethode	Probe	Acetonmethode	Glühmethode
328	18,31	18,04	Zitrophosphat	30,88	30,60
34	15,43	15,58	Kalkphosphat	18,03	17,94
814	15,89	15,73	Knochensuperphosphat	19,38	19,38
87	16,25	16,27	Superphosphat	17,70	17,69
89	15,35	15,57	Superphosphat	16,66	16,69
90	14,74	14,54	Boden (HCl)	0,46	0,44
1	16,54	16,50	Boden (H_2SO_4)	0,45	0,45

Die Methode bedeutet eine wesentliche Vereinfachung und die Übereinstimmung mit der offiziellen Analysenvorschrift ist, wie man sieht, in allen Fällen zufriedenstellend.

Über die Flüchtigkeit des Kaliumsulfats bzw. Natriumsulfats bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums als K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4.

Von

N. Kolarow.

[Eingegangen am 24. Juli 1941.]

In einer meiner früheren Arbeiten[1]), die den Zusammenhang zwischen der Dampfspannung und der Korngröße mancher Krystallsysteme berührte, wurde bewiesen, daß z. B. Rb_2SO_4 bzw. Cs_2SO_4 (in üblichen gewichtsanalytischen Mengen) lange Zeit (22—44 Stdn.) auf Temperaturen, die 100—200° unter ihrer Schmelztemperatur liegen, erhitzt werden müssen, damit einige Milligramme der genannten Salze verdampfen können.

Bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums als K_2SO_4 und des Natriums als Na_2SO_4 wird in der Literatur mehr der Umstand beachtet, daß bei der Zersetzung des Kalium- und Natriumhydrogensulfats bzw. ihrer Pyrosulfate die Krystallmasse nicht bei zu hoher Temperatur und zu lange Zeit erhitzt werden darf, weil sonst unter diesen Bedingungen die Sulfate des Kaliums und Natriums meßbar flüchtig sind. Deshalb wird

[1]) Kolloid-Ztschrft. **90**, 294 (1940).

niedriges Erhitzen und Zufügen von $(NH_4)_2CO_3$ zu der Krystallmasse empfohlen, um die Zersetzung von $K_2S_2O_7$ bzw. $Na_2S_2O_7$, die bei der thermischen Zersetzung von $KHSO_4$ bzw. $NaHSO_4$ entstanden sind, zu erleichtern und das System in K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 überzuführen.

Da aus der Literatur ersichtlich ist, daß keine genauen Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Kalium- bzw. Natriumsulfats in ihrer Bedeutung für die gravimetrische Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums durchgeführt worden sind, und da das Hinzufügen von $(NH_4)_2CO_3$ zu der Krystallmasse manche Schwierigkeiten bereitet, wurden systematische Untersuchungen über die Flüchtigkeit dieser beiden Sulfate bei hohen Temperaturen unternommen. Außerdem wurden Untersuchungen darüber ausgeführt, wann das wirkliche Gewicht von K_2SO_4 bei bestimmter hoher Temperatur erreicht wird, wenn man $(NH_4)_2CO_3$ zu $KHSO_4$ oder $K_2S_2O_7$ hinzufügt.

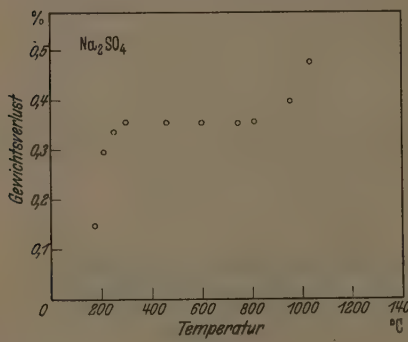


Abb. 60.

Ferner ist noch nicht untersucht, wie Na_2SO_4 bei Temperaturerhöhung sein innerlich eingeschlossenes Wasser abgibt. Es wurden daher vorher in dieser Richtung Untersuchungen durchgeführt, indem eine dreimal umkrystallisierte Probe von Na_2SO_4 (1,23 *g*) je 12 Stdn. bei sprungweise gesteigerter Temperatur erhitzt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind graphisch in Abb. 60 dargestellt; der horizontale Teil der Kurve zeigt an, in welchem Gebiet eine praktisch vollkommene Befreiung von innerlich eingeschlossenem Wasser vorliegt.

Die zu den Versuchen benutzten Gesamtmengen an K_2SO_4 und Na_2SO_4 (pro analysi und dreimal umkrystallisiert) wurden je 24 Stdn. erhitzt, und zwar Na_2SO_4 auf 400° und K_2SO_4 auf 500°, um sie praktisch vom innerlich eingeschlossenen Wasser[1]) zu befreien. Die so behandelten Salze erlaubten mir, genau abgewogene Mengen von K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 mit praktisch stöchiometrischer Zusammensetzung herzustellen. Die Schwefelsäure (Kahlbaum, 95%), die verwendet wurde, um die normalen Sulfate in saure Sulfate umzusetzen, wurde viermal umdestilliert; dabei wurde der trockene Rückstand bei Rotglut bestimmt. Der trockene Rückstand von etwa 0,01% war aber bei den Bestimmungen ohne Bedeutung, weil von

[1]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme, S. 81. Dresden und Leipzig (1939).

der Schwefelsäure durchschnittlich eine Gewichtsmenge von ungefähr 0,2 *g* Verwendung fand. Das benutzte Ammoniumcarbonat (Kahlbaum, pro analysi) hinterließ bei 120° keinen festen Rückstand.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen wurden in Platintiegel eingefüllt, die im elektrischen Ofen erhitzt wurden.

Dabei wurde folgendes beobachtet: Wenn bei der Umsetzung von $KHSO_4$ in $K_2S_2O_7$ und dann in K_2SO_4 die geschmolzene Masse von $K_2S_2O_7$ lange Zeit (einige Stunden) bei ungefähr 400—450° gehalten wird, so färbt sie sich gelb[1]) und der Platintiegel nimmt an Gewicht ab. Deshalb muß in diesem Falle die Umsetzung von $KHSO_4$ in K_2SO_4 möglichst schnell erfolgen.

Bei einem dieser Versuche wurde der Platintiegel durch einen Porzellantiegel ersetzt. Der Versuch zeigte aber, daß der Gebrauch eines Porzellantiegels in diesem Fall unmöglich ist, weil er merklich (bis zu 0,7 *mg*) an Gewicht zunimmt.

I. Zu etwa 0,12 *g* K_2SO_4 wurde das äquivalente Gewicht und dann noch ein kleiner Überschuß an viermal umdestillierter Schwefelsäure und so viel Wasser hinzugefügt, daß bei ungefähr 120—130° eine homogene Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis sie vollkommen auskrystallisierte, d. h. bis zur vollkommenen Abscheidung des Kaliumhydrogensulfats. Da die Krystalle sich zuerst als eine dünne Haut auf der Lösung ausbildeten, so mußte man die Lösung während der Zeit der Krystallisation fortwährend mit einem Platindraht umrühren, um das Abdampfen zu beschleunigen. Platindraht und Platintiegel wurden daher immer zusammen gewogen. Die so hergestellte Krystallmasse von $KHSO_4$, die noch von Schwefelsäure durchfeuchtet war, wurde nachher bei 180° bis zum konstanten Gewicht erhitzt, d. h. bis sie trocken in bezug auf Schwefelsäure wurde. Nachher wurde die Zeit bestimmt, die diese Krystallmasse von $KHSO_4$ oder die von $K_2S_2O_7$ (die bei 400° im Verlauf von 1 Stde. erhalten wurde) benötigte, um ohne oder mit Behandlung mit $(NH_4)_2CO_3$ (die Behandlung erfolgte einmal oder mehrere Male bei 120°; bei dieser Temperatur wurde die Masse bis zum konstanten Gewicht gehalten) bei 670° im Platintiegel, der mit einem Porzellandeckel bedeckt war, vollkommen in K_2SO_4 überzugehen.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Krystallmasse von $KHSO_4$ bzw. $K_2S_2O_7$ bei der Temperatur von 670° 6½ bzw. 7 Stdn. erhitzt werden mußte, um das richtige Ausgangsgewicht an K_2SO_4 zu bekommen. Wurde aber die Krystallmasse zuerst einmal oder dreimal mit $(NH_4)_2CO_3$ behandelt, so brauchte man sie nur kürzere Zeit zu erhitzen. Wurde z. B. $KHSO_4$ bzw. $K_2S_2O_7$ bei 120° einmal mit 2 *g* $(NH_4)_2CO_3$ bis zum konstanten Gewicht erhitzt und hatte die Masse an Gewicht 4,0 bzw. 3,7 *mg* im Ver-

[1]) M. Delépine, Compt. rend. 150, 104 (1910).

gleich zu dem Gewicht des unbehandelten Kaliumhydrogensulfats bzw. Kaliumpyrosulfats zugenommen, so brauchte man sie nur 5½ bzw. 6 Stdn. zu erhitzen, um das Ausgangsgewicht an K_2SO_4 zu erhalten. Wurden diese zwei Salze dreimal mit je 2 *g* $(NH_4)_2CO_3$ bei 120° bis zum konstanten Gewicht erhitzt und hatte $KHSO_4$ 5,2 *mg*, $K_2S_2O_7$ 4,5 *mg* an Gewicht zugenommen, so wurde das Ausgangsgewicht an K_2SO_4 für $KHSO_4$ nach einem Erhitzen von 4½ und für $K_2S_2O_7$ nach 5 Stdn. erreicht.

Es ist aus diesen Ergebnissen zu ersehen, daß die Zeit zur Erreichung des richtigen Gewichtes an K_2SO_4 (mit einer Genauigkeit von 0,0001 *g*) fast unabhängig davon ist, ob die Krystallmasse aus $KHSO_4$ besteht oder ob sie zuerst in $K_2S_2O_7$ umgewandelt wurde. Außerdem übt der Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ fast die gleiche Wirkung auf $KHSO_4$ und auf $K_2S_2O_7$ in dieser Hinsicht aus. Je mehr dabei die Krystallmasse an $KHSO_4$ oder

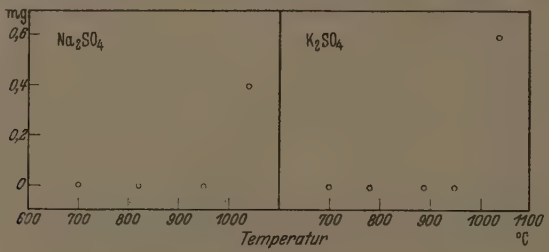


Abb. 61.

an $K_2S_2O_7$ bei der Behandlung mit $(NH_4)_2CO_3$ an Gewicht zugenommen hat, um so kürzere Zeit ist erforderlich, um das richtige Gewicht an K_2SO_4 zu erreichen.

II. Proben von K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 bzw. Mischungen aus K_2SO_4 und Na_2SO_4, die entweder 33 oder 75 Mol.-% Na_2SO_4 enthielten, wurden je 4½ Stdn. bei sprungweise gesteigerter Temperatur erhitzt; es wurde jene Temperatur gesucht, bei der die Probe im Platintiegel mit oder ohne Porzellandeckel an Gewicht meßbar abnahm (Genauigkeit 0,0001 *g*). Dabei wurden die Versuche mit Proben verschiedenen Gewichts (1,30 *g* und 0,37 *g*) durchgeführt, um zu sehen, ob die Temperatur beim Beginn der meßbaren Gewichtsabnahme von der Salzmenge abhängt. Die Versuche zeigten aber, daß eine derartige Abhängigkeit nicht vorliegt; auch hängt die verdampfte Salzmenge nicht davon ab, ob der Platintiegel mit einem Porzellandeckel zugedeckt ist oder nicht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind graphisch in den Abb. 61 und 62 dargestellt. Es ist zu ersehen, daß Na_2SO_4 bzw. die Mischungen von Na_2SO_4 und K_2SO_4 sogar geschmolzen (Na_2SO_4 hat den Schmelzpunkt 884,7°) nach 4½ Stdn. an Gewicht nicht meßbar abnehmen. Erst bei

1040° verliert Na_2SO_4 in der gleichen Zeit 0,0004 *g*, die Mischung 33 Mol.-% Na_2SO_4 0,0004 *g*, die Mischung 75 Mol.-% Na_2SO_4 0,0005 *g*. K_2SO_4 mit dem Schmelzpunkt 1069° nimmt unterhalb seiner Schmelztemperatur schon meßbar ab (0,0006 *g* in 4½ Stdn.).

Alle Bestimmungen wurden im elektrischen Ofen ausgeführt, d. h. unter homogenem Erhitzen des Platintiegels. Da aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß bei unhomogenem Erhitzen des Platintiegels, z. B. mit einer Gasflamme, ein Teil von K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 bzw. ihrer Mischungen sich verflüchtigt, wurden die Versuche unter Erhitzung mit direkter Flamme mit Hilfe eines Méker brenners vorgenommen. Hierbei wurde der Boden des Platintiegels immer höher (bis zur Rotglut) als die anderen Teile des Tiegels erhitzt (der Platintiegel hatte 3 *cm* Höhe, 1,5 *cm* unteren und 2,5 *cm* oberen Durchmesser).

Die Versuche zeigten, daß auch bei einem ½stündigen, ununter-

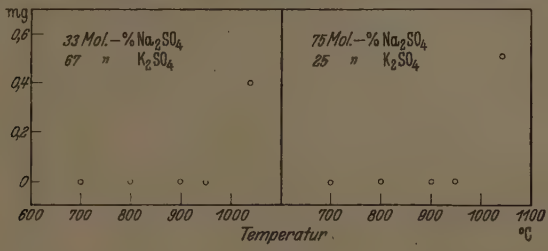


Abb. 62.

brochenen Erhitzen des Natriumsulfats bzw. der Mischungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4, wenn einmal geschmolzen, das Gewicht nicht verändert wird. Das Kaliumsulfat, das über 1000° schmilzt und unter den genannten Bedingungen des unhomogenen Erhitzens des Platintiegels nicht geschmolzen wird, verändert bei gleicher Versuchsdauer sein Gewicht ebenfalls nicht.

Auch hier hatte das Zudecken des Platintiegels mit Porzellandeckel gar keinen Einfluß.

III. Die unter II erhaltenen Ergebnisse lassen es als unnötig erscheinen, saure Sulfate bei niedriger Temperatur und unter Verwendung von $(NH_4)_2CO_3$ zu erhitzen.

Es wurden daher Untersuchungen unternommen, um festzustellen, ob bereits das vollkommene Schmelzen des Natriumsulfates bzw. das hohe Erhitzen des Kaliumsulfates bei Anwesenheit einer entsprechenden Menge von Pyrosulfat genügt, um das richtige Ausgangsgewicht (Genauigkeit 0,0001 *g*) der untersuchten Proben zu erhalten.

Nach dem unter I beschriebenen Verfahren der Behandlung von $KHSO_4$ bezüglich der Schwefelsäure wurden weitere trockene Proben von

$KHSO_4$, $NaHSO_4$ und Mischungen von $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ hergestellt. Unter vorsichtigem Erhitzen und bei ständig langsamer gesteigerter Temperatur wurden manche Proben im elektrischen Ofen bis auf 900° und andere über dem Mékerbrenner bis zur Rotglut des Tiegelbodens erhitzt. Dabei schmolzen die Krystallmassen nach der thermischen Zersetzung der sauren Sulfate von Na_2SO_4 und der Mischungen, während das Kaliumsulfat nicht flüssig wurde. Die Versuche zeigten, daß bei einem Aufenthalt von 5—7 Min. im elektrischen Ofen oder über dem Mékerbrenner die entstandenen Krystallmassen der normalen Sulfate genau so viel wiegen (Genauigkeit 0,0001 *g*) wie die Ausgangsmassen.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums und Natriums als Sulfat sowie bei ihrer indirekten Bestimmung als Sulfate das Schmelzen des Natriumsulfats bzw. der Mischung von K_2SO_4 und Na_2SO_4 und das Erhitzen des Kaliumsulfats bis zur Rotglut über dem Mékerbrenner oder im elektrischen Ofen während der Dauer von 5—7 Min. ausreicht, um ihr richtiges Gewicht zu erhalten, ohne Gefahr, daß merkliche Verflüchtigung eintritt. Es ist auch selbstverständlich, daß, wenn das Erhitzen unter diesen Bedingungen ungefähr bis zu ½ Stde. erfolgt, noch keine Gefahr einer Gewichtsabnahme der erhitzten Salze besteht.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Beiträge zur analytischen Chemie der p-Oxybenzoesäureester.

Von

F. Reimers, Kopenhagen.

[Eingegangen am 18. August 1941.]

Seitdem Th. Sabalitschka, K. R. Dietrich und E. Böhm[1]) nachgewiesen haben, daß die p-Oxybenzoesäureester große bakterizide, Bakterienwachstum hemmende und Gärung verhindernde Wirkungen besitzen, haben sie eine recht ausgebreitete Anwendung gefunden, z. B. zur Konservierung von Arznei- und Lebensmitteln, und sind in mehrere Pharmacopoeen aufgenommen worden. Trotzdem sind die analytisch-chemischen Verhältnisse dieser Ester nur wenig untersucht worden. Es sind zwar Methoden zur Isolierung der Ester aus Arznei-[2]) oder Lebens-

[1]) Pharm. Ztg. **71**, 834 (1926). — [2]) Analysmetoder, samlade och utarbetade av Nordiska Specialitetskommissionen **10**, 25 (1934).

mitteln o. dgl.[1]) mit darauf folgender gewichtsanalytischer oder colorimetrischer Bestimmung ausgearbeitet worden, aber zur Analyse von Handelswaren der Ester oder ihrer Salze ist nur die direkte Titrierung mit Lauge und Verseifung angewendet worden, und keine dieser Methoden kann als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Die p-Oxybenzoesäure ist eine zweiwertige Säure, deren p_{K_1}-Wert etwa 4,5, deren p_{K_2}-Wert etwa 9,4[2]) beträgt. In den Estern ist nur die Phenolgruppe frei, und diese hat sehr schwach sauren Charakter; für den Äthylester hat E. Larsson[3]) in 50%igem Äthylalkohol den p_K-Wert 9,4 gefunden, er berechnet daraus für Wasser den p_K-Wert 8,3. Es folgt daraus, daß eine Titrierung der Säure als zweiwertige Säure oder der Phenolgruppe der Ester mit Natronlauge nicht befriedigend sein kann, da ungefähr bis zum p_H-Wert 11 titriert werden muß; diese Tatsache verursacht einen großen Mediumfehler[4]) und dadurch bedingt eine große Unsicherheit der Titration. Diese Titration ist aber trotzdem angewendet worden, und zwar von I. Kaplan[5]) zur Titrierung von p-Oxybenzoesäure (Indikator: Nilgrünchlorid) und von W. Boldt[6]) zur Titrierung der Ester (Indikator: Alizaringelb). Da nicht zu erwarten ist, daß eine Veränderung des Mediums diese Methoden verbessern wird, sind sie von mir nicht näher untersucht worden.

Wenn man in üblicher Weise eine Verseifungsanalyse der p-Oxybenzoesäureester durchzuführen versucht (Verseifung mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge, Titration mit Phenolphthalein als Indikator), so erhält man einen sehr unscharfen Indikatorumschlag und findet zu niedrige Resultate. Herr Professor Dr. phil. H. Baggesgaard Rasmussen hat mich nun aufgefordert, die Ursache des beobachteten Verhaltens zu untersuchen. Wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, habe ich feststellen können, daß auch die Verseifungsanalyse nicht befriedigend ist. Ich habe deshalb untersucht, ob sich die p-Oxybenzoesäureester in gleicher Weise wie Phenol und viele andere Phenole, u. a. p-Oxybenzoesäure[7]) bromometrisch nach der Methode von W. F. Koppeschaar[8]) titrieren lassen. Ich habe feststellen können, daß sich diese Titrierung ohne Schwierigkeit und mit befriedigendem Ergebnis durchführen läßt.

---

[1]) F. Weiß, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 472 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 64 (1932). Th. Sabalitschka, Mikrochim. Acta **2**, 111 (1937); vgl. diese Ztschrft **117**, 154 (1939). — [2]) R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. Chimica Acta **11**, 3 (1928) geben an: $p_{K_1} = 4{,}48$ (19°); E. Larsson, Ztschrft. f. anorg. Chem. **183**, 30 (1929): $p_{K_1} = 4{,}54$; $p_{K_2} = 9{,}4$ (18°); I. M. Kolthoff, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 973 (1935): $p_{K_1} = 4{,}35$; $p_{K_2} = 9{,}25$. — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **183**, 30 (1929). — [4]) K. Linderstrøm Lang, Dansk Tidsskr. Farmaci **2**, 201 (1928). — [5]) Ber. deutsch. Chem. Ges. **63**, 1589 (1930); vgl. diese Ztschrft. **86**, 370 (1931). — [6]) Dissertation Berlin 1928. — [7]) W. Autenrieth und F. Beuttel, Arch. der Pharm. **248**, 112 (1910); vgl. diese Ztschrft. **50**, 312 (1911). — [8]) Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

1. Verseifung.

Die oben genannten Schwierigkeiten bei der Analyse von p-Oxybenzoesäure durch Verseifung haben zwei Ursachen: einmal werden die Ester nur schwer in dem alkoholischen Medium verseift, zum andern läßt sich Phenolphthalein als Indikator bei der Titrierung der freigemachten p-Oxybenzoesäure nicht verwenden. Diese muß entweder als zweiwertige Säure, d. h. nach dem Vorschlage von Boldt mit einem Indikator wie z. B. Alizaringelb, oder als einwertige Säure titriert werden. Die letztere Methode ist von I. Efron[1]) bei Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit der p-Oxybenzoesäureester benutzt worden; Efron verwendet bei dieser Titration als Indikator Bromkresolpurpur oder Neutralrot.

Die Titration der p-Oxybenzoesäure als zweibasische Säure ist wie eben erwähnt nicht befriedigend. Die Titrierung als einbasische Säure ist von I. M. Kolthoff[2]) näher untersucht worden; durch colorimetrische Bestimmung der Titrierkurve findet er, daß der Endpunkt der Titration, der isoelektrische Punkt der p-Oxybenzoesäure, beim p_H-Wert 6,8 liegt. Als Indikator bei dieser Titrierung verwendet Kolthoff Bromthymolblau. Die Titration gibt jedoch nur genaue Werte mit Vergleichslösungen, weil der Indikatorumschlag infolge der recht kleinen Differenz zwischen den beiden p_K-Werten der p-Oxybenzoesäure nicht scharf ist (sie unterscheiden sich nur um 5, zum scharfen Umschlag gehört mindestens eine Differenz von 6). Schon eine Abweichung von 0,3 vom richtigen Endpunkts-p_H-Wert gibt einen 1%igen Fehler, eine Abweichung von 0,55 einen 2%igen. Dieses gilt jedoch nur für wäßrige Lösungen; bei der Titration in alkoholisch-wäßriger Lösung werden die Verhältnisse sicher nicht wesentlich anders sein, da der Indikatorexponent der Sulfophthaleine sich genau wie die Aciditätsexponenten der Phenole und Carbonsäuren bei Änderung des Mediums verschiebt[3]).

Es wurde versucht, den Äthylester durch ½stündiges Kochen mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge zu verseifen. Als Indikator wurde Bromthymolblau angewendet; dabei wurde titriert, bis die Farbe einer wäßrigen Pufferlösung vom p_H-Wert 6,8 mit Bromthymolblau erzielt war. Es zeigte sich, daß nur ein kleiner Teil des Esters, höchstens 10%, verseift worden war. In Übereinstimmung damit gibt Boldt an, daß der Isopropylester durch Kochen in 8 Stdn. und der Benzylester in 4 Stdn. verseift wird.

Viel leichter wird der Ester in wäßriger Lösung verseift: 1,000 *g* Äthylester wurde auf dem Wasserbad mit 20,00 *ccm* n-Natronlauge erwärmt; die Lösung wurde nun mit 20,00 *ccm* n-Salzsäure versetzt und

[1]) Dissertation Berlin 1931. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 973 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 114 (1937). — [3]) H. Baggesgaard Rasmussen und F. Reimers, Dansk Tidsskr. Farmaci **7**, 225 (1933); siehe auch diese Ztschrft. **105**, 270, 276 (1936).

etwaiges Kohlendioxyd weggekocht; nach dem Erkalten wurde mit n-Natronlauge bis zum p_H-Wert 6,8 titriert (Bromthymolblau). Zwei Versuche mit 10 Min. Verseifung ergaben 99,4 und 99,2%; 20 Min. Hydrolyse gaben 100,0 und 100,3%. Auch bei Versuchen mit Propylester wurde vollständige Verseifung mit n-Natronlauge nach einer Dauer der Erwärmung von 20 Min. auf dem Wasserbad gefunden. Da der Methyl- und der Benzylester nach den Untersuchungen Efrons schneller als der Äthyl- und der Propylester verseift werden (die Geschwindigkeitskonstanten sind angeblich für Methylester: 0,073; Benzylester: 0,066; Äthylester: 0,032; Propylester: 0,026), kann man daraus schließen, daß sich die vier am häufigsten angewendeten Ester auf diesem Wege quantitativ verseifen lassen. Als allgemeine Methode ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, weil der Indikatorumschlag so schlecht ist, daß man bei der Titrierung eine Vergleichslösung anwenden muß. Es kommt ferner hinzu, daß die Methode — im Gegensatz zur bromometrischen Titrierung — auch aus dem Grunde nicht zum Analysieren von Salzen der p-Oxybenzoesäureester angewendet werden kann, weil ihr Basengehalt nicht sicher definiert ist.

2. Bromometrische Titrierung.

Ähnlich wie die Salicylsäure scheidet die p-Oxybenzoesäure bei Zusatz von Brom in saurer Flüssigkeit unter Abspaltung von Kohlendioxyd Tribromphenolbrom aus, das bei Zusatz von Kaliumjodid in Tribromphenol übergeht, so daß folgender Bruttoprozeß abläuft:

$$HOC_6H_4COOH + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr + CO_2.$$

1 Mol p-Oxybenzoesäure verbraucht nach diesem Prozeß 6 Äquivalente Brom.

Löst man p-Oxybenzoesäureester entweder in Natriumhydroxydlösung oder in Alkohol und setzt Brom und Säure dazu, so werden Dibromderivate gebildet:

$$HOC_6H_4COOR + 2\,Br_2 = HOC_6H_2Br_2COOR + 2\,HBr.$$

Jedes Mol Ester verbraucht also 4 Äquivalente Brom. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, bereitet es doch Schwierigkeiten, den letzten Prozeß als Grundlage einer quantitativen Bestimmung der Ester zu benutzen. Da aber im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, daß die Ester sich in wäßriger Lauge leicht quantitativ verseifen lassen, kann nach vorausgehender Verseifung die bromometrische Titrierung mit der angegebenen Umsetzung zwischen p-Oxybenzoesäure und Brom als Grundlage in gleicher Weise ausgeführt werden, wie früher A. R. Day und W. T. Taggart[1]) Salol und Methylsalicylat titriert haben.

Es wurden einige orientierende Versuche mit einer besonders reinen Handelsware des Äthylesters ausgeführt, bei denen Verseifungsdauer, Bromierungszeit und Kaliumbromidmenge variiert wurden. Diese Ver-

[1]) Ind. Eng. Chem. **20**, 545 (1928); vgl. diese Ztschrft. **85**, 99 (1931).

suche zeigen, daß 15 Min. sowohl für die Verseifung als auch für die Bromierung zweckmäßig sind und daß reichlich Kaliumbromid zugesetzt werden muß, um einen Verlust an Bromdampf so weit wie möglich zu vermeiden.

Die Untersuchung wird dann wie folgt ausgeführt:

Eine Einwage an p-Oxybenzoesäureester, die 30—40 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung (etwa 0,1000 *g* Methyl-, Äthyl- oder Propylester, etwa 0,1250 *g* Benzylester) entspricht, wird in einer Stöpselflasche von 300 *ccm* mittels 5 *ccm* 2 n-Natronlauge und 5 *ccm* Wasser gelöst und 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten werden 50,00 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 5 *g* Kaliumbromid und — wenn dieses gelöst ist — 15 *ccm* verdünnte Salzsäure zugesetzt. Nach 15 Min. Stehen im Dunkeln werden 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung hinzugefügt, dann wird unter kräftigem Schütteln mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert (Stärke als Indikator). Jedes Kubikzentimeter an verbrauchter 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,002534 *g* Methylester, 0,002768 *g* Äthylester, 0,003002 *g* Propylester oder 0,003802 *g* Benzylester.

Ein Teil der mit dieser Methode erzielten Ergebnisse findet sich in den Tabellen I und II. In Tabelle I sind die Analysen von zwei Proben Äthyl-

Tabelle I.
Analyse von p-Oxybenzoesäureäthylester.

Präparat	Abgewogen *g*	Bromierung Min.	Verbraucht *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Gefunden p-Oxybenzoesäureäthylester %	% (Mittelwert)
A*)	0,1066	15	38,40	99,7	
	0,1082	15	39,08	100,0	
	0,1061	15	38,43	100,3	
	0,1069	15	38,58	99,9	100,0
	0,0839	15	30,27	99,9	
	0,0840	15	30,34	100,0	
	0,0830	15	29,99	100,0	
	0,0828	15	29,82	99,7	99,9
B†)	0,1041	15	37,54	99,8	
	0,1192	15	42,88	99,6	
	0,1086	15	39,10	99,6	
	0,1035	15	37,22	99,5	99,6
	0,1036	30	37,31	99,7	
	0,1099	30	39,59	99,7	
	0,1086	30	39,04	99,5	
	0,1150	30	41,37	99,6	99,6

*) Nicht umkrystallisiert.
†) 3mal aus etwa 50%igem Alkohol umkrystallisiert.

ester angeführt, und zwar von reiner Handelsware (Präparat A) sowie von einem Präparat B, das durch dreimaliges Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol gereinigt und danach sorgfältig, zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure, getrocknet war (Schmelzpunkt 116—118°). Die Versuche zeigen, daß ein Unterschied im Bromüberschuß das Ergebnis nicht beeinflußt, daß die Resultate des nicht gereinigten Präparates ein wenig höher sind als die des gereinigten (wahrscheinlich wegen eines Gehaltes an freier p-Oxybenzoesäure) und daß ferner das reine Präparat ein Ergebnis zeigt, das ein wenig unter 100% liegt. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung damit, daß auch viele andere Phenole bei bromometrischer Titration ein dicht unter 100% liegendes Ergebnis aufweisen [siehe z. B. Day und Taggart (a. a. O.)].

Tabelle II.

Bromometrische Titrierung von p-Oxybenzoesäureester.

Ester	Abgewogen *g*	Verbraucht *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Ester gefunden %	Ester gefunden % (Mittelwert)
Methyl	0,0977	38,38	99,6	
	0,0940	36,97	99,7	
	0,1000	39,40	99,8	
	0,1023	40,20	99,6	99,7
Propyl	0,1140	37,87	99,7	
	0,1010	33,52	99,6	
	0,1050	34,82	99,5	
	0,1044	34,62	99,5	99,6
Benzyl (A)	0,1297	33,57	98,4	
	0,1323	34,30	98,6	
	0,1338	34,60*)	98,3	
	0,1222	31,63*)	98,4	98,4
Benzyl (B)	0,1230	31,77	98,2	
	0,1252	32,38	98,3	
	0,1253	32,37	98,2	
	0,1235	31,91	98,2	98,2

*) Verseifung 30 Minuten.

Tabelle II zeigt die Resultate einiger Titrierungen von Methyl-, Propyl- und Benzyl-p-oxybenzoat. Die Werte der zwei erstgenannten Ester, die aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert und gereinigt worden sind (Schmelzpunkt 124—126° und 95—97°), sind dieselben, wie sie bei der Analyse des Äthylesters erhalten werden. Dagegen gibt der Benzylester etwas niedrigere Zahlen, und zwar sowohl ein reines Handels-

präparat (B) als auch ein aus 50%igem Alkohol umkrystallisiertes und getrocknetes Produkt (Präparat A: Schmelzpunkt 109—111°).

3. Untersuchungen über die Haltbarkeit der p-Oxybenzoesäureester.

Bei der Verwendung der p-Oxybenzoesäureester als Konservierungsmittel tritt oft die Frage auf: Vertragen diese Ester die Behandlung, der man sie unterwirft, z. B. Kochen oder Aufbewahren der Lösung während längerer Zeit, oder werden sie mehr oder weniger verseift? Da die p-Oxybenzoesäure viel weniger bakterizid wirkt als ihre Ester[1]), ist es nicht ohne Bedeutung, diese Frage zu beantworten.

Über die Verseifung der p-Oxybenzoesäureester liegen sehr wenige Erfahrungen vor. I. Efron[2]) hat die Verseifungsgeschwindigkeit von Lösungen der Ester in Natronlauge untersucht und gibt an, daß mit einem Äquivalent Base keine Verseifung erfolgt, daß mit zwei Äquivalenten die Verseifung langsam ist und daß die Geschwindigkeitskonstante nach und nach während der Verseifung kleiner wird. Bei vier Äquivalenten Base sind die Verhältnisse normal; man findet dann konstante Werte für die Geschwindigkeitskonstante, die bei 37° die früher angegebenen Werte haben.

Die Verseifung der p-Oxybenzoesäureester unter anderen Bedingungen scheint dagegen nicht untersucht worden zu sein. Im folgenden wird eine Methode zur Bestimmung des Hydrolysengrades angegeben; diese Methode ist zur Untersuchung der Verseifung unter Verhältnissen benutzt worden, deren Klärung von praktischer Bedeutung ist.

Bestimmung des Hydrolysengrades.

Efron hat folgendes Verfahren zur Untersuchung der Verseifung benutzt: Die Ester werden in einer gemessenen Menge Natronlauge gelöst, dann wird nach einigem Stehen der Überschuß an Base unter Benutzung von Bromkresolpurpur oder Neutralrot als Indikator zurücktitriert, d. h. bei einem Umschlagspunkt, bei dem hauptsächlich nur die COOH-Gruppe der gebildeten p-Oxybenzoesäure neutralisiert wird, nicht aber die Phenolgruppe der Säure und Ester. Wie früher erwähnt, ist diese Titrierung nicht zweckmäßig, weil der Indikatorumschlag unscharf ist; da die Titrierung außerdem nur ausgeführt werden kann, wenn die Verseifung mit einer bekannten Menge Natronlauge durchgeführt wird, ist sie als allgemeine Methode zur Bestimmung des Hydrolysengrades ungeeignet.

Die bromometrische Bestimmung der p-Oxybenzoesäureester nach Verseifung hat sich als eine schnelle und recht genaue Methode zur quantitativen Bestimmung der Ester erwiesen, wie aus dem zweiten Abschnitt hervorgeht; dagegen war die direkte Titration der Ester weniger geeignet,

[1]) Th. Sabalitschka, Schweizer Apoth. Ztg. **65**, 169 (1927); Apoth. Ztg. **43**, 670 (1928); Pharm. Acta Helv. **3**, 103 (1928). — [2]) a. a. O.

da die schwerlöslichen Ester entweder in Basen, welche die Verseifung verursachen, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden müssen, das — wie z. B. Weingeist — infolge von Verunreinigungen kleine Brommengen bindet, weshalb Blindwertbestimmungen notwendig werden.

Außerdem besteht die Gefahr, daß sich die Ester bei Zusatz der wäßrigen Reagenzien ausscheiden, ohne mit Brom reagiert zu haben.

Dagegen ist zu erwarten, daß die direkte Titration der Ester zur Bestimmung des Hydrolysengrades benutzt werden kann, indem eine Verseifung zur Folge haben wird, daß der Bromverbrauch größer als vier Äquivalente wird, ein Verbrauch von sechs Äquivalenten also 100%ige Verseifung bedeutet. Die direkte bromometrische Titrierung ist daher in folgender Weise näher untersucht worden:

Der p-Oxybenzoesäureester wurde in einem Jodzahlkolben in Weingeist gelöst und mit 50,00 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 5 *g* Kaliumbromid und 15 *ccm* verdünnter Salzsäure versetzt. Wenn größere Mengen Weingeist angewendet werden mußten, wurde außerdem ein wenig Wasser zugesetzt. Nach 15 Min. Stehen im Dunkeln wurden 10 *ccm* Kaliumjodidlösung zugesetzt; darauf wurde mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Von den verbrauchten Kubikzentimetern Kaliumbromat wurde ein Blindwert abgezogen, der in gleicher Weise bestimmt wurde, allerdings ohne Zusatz des p-Oxybenzoesäureesters. In einigen Versuchen wurde der Ester in etwa 0,5 n-Natronlauge gelöst, worauf so schnell wie möglich Kaliumbromat, -bromid und Säure hinzugefügt wurden. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,003802 *g* Methylester, 0,004152 *g* Äthylester, 0,004503 *g* Propylester oder 0,005703 *g* Benzylester.

Die Resultate dieser Titrierungen sind in Tab. III (S. 412) zusammengestellt. Man sieht, daß ungefähr dieselben Resultate wie bei der Titrierung nach Verseifung erreicht wurden, jedoch ein wenig niedriger bei der direkten Titrierung. Wenn man die Ester in Natronlauge gelöst hat, wird das Resultat infolge einer geringen Verseifung ein wenig höher. Die ein wenig zu niedrigen Resultate, die mit der direkten bromometrischen Titrierung gefunden werden, können bedingen, daß der Hydrolysengrad ein wenig zu klein ausfällt, wenn er bei dem Vergleich einer direkten Titrierung mit einer solchen nach vollständiger Verseifung bestimmt wird. Untersucht man dagegen, ob sich der Hydrolysengrad in einer Lösung ändert, indem dieser durch Vergleich zweier direkter Titrierungen bestimmt wird, so ist die Genauigkeit größer, da die Reproduzierbarkeit dieser Titrierungen etwa 0,3% beträgt.

Wird die Titrierung zur Untersuchung von weniger konz. Lösungen als diejenigen, die in Tabelle III angegeben sind, benutzt, so erhält man mit dem Methylester etwas niedrigere Resultate, während die Analyse der übrigen Ester eine viel größere Unabhängigkeit von der Konzentration

erkennen läßt. Z. B. wurde bei der Titrierung von 15,00 *ccm* einer Lösung, die in 100 *ccm* 0,678 *g* Methylester enthielt, ein Verbrauch von 30,12 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung gefunden; wurde aber die gleiche Menge nach Zusatz von 50 *ccm* Wasser titriert, so war der Verbrauch 29,20 *ccm*. Der gleiche Wasserzusatz zu einer Lösung von Propylester hatte aber keinen Einfluß auf das Resultat.

Tabelle III.

Bromometrische Titrierung von p-Oxybenzoesäureester ohne Verseifung.

Ester	Abgewogen	Lösungsmittel: Weingeist	Lösungsmittel: Wasser	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Ester gefunden	Ester, bromometrisch nach vollständiger Verseifung bestimmt
	g	*ccm*	*ccm*	*ccm*	%	%
Methyl . .	0,1422	5	—	37,18	99,4	99,7
	0,1456	5	—	37,85	99,0	
Äthyl . . .	0,1430	5	—	33,54	97,4	99,6
	0,1465	10	20	34,49	97,7	
Propyl . .	0,1479	20	50	32,62	99,3	99,6
	0,1606	20	50	35,37	99,2	
Benzyl . .	0,1573	25	50	26,62	96,5	98,4
	0,1690	25	50	28,59	96,5	
Äthyl . . .	0,0400	—	*)	9,70	100,8	99,6
	0,0400	—	*)	9,72	101,0	
Benzyl . .	0,1569	—	*)	26,79	97,4	98,4
	0,1541	—	*)	26,38	97,6	

*) Etwa 0,5 n-Natronlauge.

Bei der direkten Titration nehmen die Ester unter Bildung von Dibromderivaten zwei Bromatome auf. Die gebildeten Dibromderivate wurden in einigen Fällen abfiltriert, dann wurde ihr Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol bestimmt; es wurde gefunden:

Dibrom-p-oxybenzoesäuremethylester Schmelzpunkt 123—125°
Dibrom-p-oxybenzoesäureäthylester „ 108—110°
Dibrom-p-oxybenzoesäurepropylester „ 106—109°
Dibrom-p-oxybenzoesäurebenzylester „ 109—110°

Die Dibromderivate des Methyl- und Äthylesters wurden früher beschrieben und ihre Schmelzpunkte u. a. von F. G. Pope und A. S. Wood[1]) angegeben: Methylester 126°, Äthylester 108°. Für den Methylester gibt L. Rosenthaler[2]) 123—124° an.

[1]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 1823 (1912). — [2]) Pharm. Acta Helv. **12**, 8 (1937).

Nach Verseifung mit wäßriger Natriumhydroxydlösung durch 15 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbad wird in allen Fällen Dibrom-p-oxybenzoesäure gebildet, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus etwa 50%igem Alkohol 266—268° betrug [Pope und Wood: 268°, Rosenthaler: 263°, A. Leulier und L. Pinet[1]): 268°].

Werden die p-Oxybenzoesäureester beim Kochen in wäßriger Lösung zersetzt?

Um die schwerlöslichen Ester in Wasser zu lösen, ist es mitunter notwendig, sie einige Zeit mit Wasser zu kochen. Da man sich denken könnte, daß dies Kochen eine teilweise Verseifung bewirkt, wurde folgender Versuch ausgeführt:

0,1 *g* Methylester wurde mit 50 *ccm* Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler gekocht, in einem Fall bis der Ester gerade gelöst war, in anderen Fällen 30 und 60 Min. Eine bromometrische Titrierung ergab 95,4, 95,6 und 95,2% Ester. Hier ist also keine Verseifung eingetreten (die niedrigen Resultate rühren von der geringen Konzentration her).

Ein ähnlicher Versuch mit Propylester gab 100,1% nach ganz kurzem Kochen, 100,4% nach 60 Min. Kochen. Es war hier notwendig, die Kaliumbromatlösung der noch heißen Lösung und nach Erkalten auf etwa 35° Bromid und Säure zuzusetzen, um das Auskrystallisieren zu vermeiden.

Hat bei der Darstellung oder Aufbewahrung von Handelswaren der Natriumsalze von p-Oxybenzoesäureestern eine Verseifung stattgefunden?

Für den praktischen Gebrauch werden oft die Natriumsalze der p-Oxybenzoesäureester empfohlen, da diese im Gegensatz zu den Estern sehr leicht löslich sind. Sowohl bei der Darstellung als auch bei der Aufbewahrung dieser Natriumsalze ist die Möglichkeit einer Verseifung gegeben. Eine Untersuchung einer Reihe von Handelspräparaten zeigte, daß diese Verseifung in einigen Fällen sogar sehr weit vorgeschritten war (Tabelle IV, S. 414).

Diese Untersuchungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Etwa 1 *g* Natriumsalz wurde in ein wenig Wasser gelöst, die Lösung auf 100 *ccm* verdünnt und filtriert. In 10,00 *ccm* des Filtrats wurde dann der Totalgehalt an p-Oxybenzoesäure bromometrisch nach vollständigem Verseifen mit Natriumhydroxyd bestimmt; in der Tabelle ist das Resultat angegeben als die Menge des deklarierten Esters, die dem p-Oxybenzoesäuregehalt entspricht. Daneben wurden 15,00 *ccm* direkt bromometrisch titriert; aus den Ergebnissen dieser beiden Analysen wurde der Hydrolysengrad berechnet. Die untersuchten Präparate stammten alle, mit Ausnahme von F, von der Firma Julius Penner, Berlin-Schöneberg; A, C und E waren in Originalpackung, während B und D die Packung des

[1]) Bull. Soc. chim. de France **41**, 1362 (1927).

dänischen Grossisten aufwiesen. Die Tatsache, daß die am meisten hydrolysierten Präparate auch am meisten feucht aussahen und unklare Lösungen gaben, könnte darauf hindeuten, daß die Verseifung eher durch mangelhafte Aufbewahrung als durch die Herstellung bedingt ist. Die gefundenen, sehr hohen Hydrolysengrade zeigen, daß hier ein Punkt ist, auf den die Fabrikanten und Händler zukünftig ihre Aufmerksamkeit richten müssen. Es kann erwähnt werden, daß F. Weiß[1]) früher nach anderen Verfahren Nipaginnatrium analysiert und 6,8% Natrium-p-oxybenzoat darin gefunden hat.

Tabelle IV.

Prüfung von Handelswaren der Natriumsalze von p-Oxybenzoesäureestern.

Ester	Präparat	10 *ccm* Lösung nach erfolgter Hydrolyse analysiert *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	15 *ccm* Lösung analysiert (nicht hydrolysiert) *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Ester*) in 100 *ccm* der Lösung *g*	Hiervon hydrolysiert %
Methyl . .	A	26,76	30,12	0,678	24,4
	B	26,43	26,78	0,670	2,6
Propyl . .	C	24,95	26,05	0,749	8,8
	D	23,80	28,69	0,715	41,1
Benzyl . .	E	18,05	18,66	0,686	6,8
	F	15,92	20,04	0,605	52,0

*) Gehalt an p-Oxybenzoesäure (frei und als Ester) als Ester berechnet.

Sind die Lösungen von Natriumsalzen der p-Oxybenzoesäureester haltbar?

Während z. B. Benzoesäure in saurer Lösung nur wenig konservierend wirkt, wird angegeben, daß die Wirkung der p-Oxybenzoesäureester von der Reaktion unabhängig sei. Dieses setzt natürlich voraus, daß keine wesentliche Verseifung während der Aufbewahrung in den basischen Lösungen erfolgt. Ich beabsichtige, später die Verseifung bei verschiedener Reaktion zu untersuchen; vorläufig ist die Haltbarkeit der Lösungen von Handelswaren der Natriumsalze untersucht worden. Die Versuche werden in ähnlicher Weise wie die im vorigen Abschnitt ausgeführt. Von den Natriumsalzen wurden konz. (etwa 40%ige) Lösungen hergestellt, die darauf verdünnt wurden, so daß 20 *ccm* 0,1 *g* enthielten. In 20,00 *ccm* einer solchen Lösung wurde der Totalgehalt an p-Oxybenzoesäure und der Hydrolysengrad bestimmt. Die letztere Titration wurde nach 1-, 5-, 21- und 90tägiger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur wiederholt. Das angewendete Präparat des Methylesters ist dasselbe wie A, Tabelle IV,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 472 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 64 (1932).

der Propylester ist identisch mit C und die zwei Präparate des Benzylesters entsprechen den mit F und E bezeichneten. Wenn man bedenkt, daß die Konzentrationsverhältnisse der beiden Analysenreihen verschieden sind, und daß der Hydrolysengrad aus den Resultaten zweier Titrationen bestimmt wird, die beide fehlerhaft sein können, muß man die Übereinstimmung der gefundenen Werte des Hydrolysengrades als gut bezeichnen (Tabelle V).

Tabelle V.

Verseifung von Natriumsalzen der p-Oxybenzoesäureester in wäßriger Lösung durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

	Methylester		Propylester		Benzylester			
20 *ccm* Lösung enthalten:	0,0702 *g* Ester*)		0,0706 *g* Ester*)		0,0767 *g* Ester*)		0,0821 *g* Ester*)	
Hiervon verseift:	22,9%		8,0%		52,4%		7,1%	
Tage	20 *ccm* Lösung ~ 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hydrolysiert †) %	20 *ccm* Lösung ~ 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hydrolysiert †) %	20 *ccm* Lösung ~ 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hydrolysiert †) %	20 *ccm* Lösung ~ 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hydrolysiert †) %
0	20,57	0	16,31	0	16,96	0	15,11	0
1	20,57	0	16,70	3,7	16,98	0,3	16,44	18,5
5	20,56	0	17,55	15,8	17,01	0,7	18,25	43.6
21	20,61	0,4	18,40	26,7	17,13	2,5	19,05	54,7
90	21,06	5,3	18,84	32,3	17,42	6,8	19,50	60,1

*) Gesamtgehalt an p-Oxybenzoesäure (frei und als Ester) berechnet als Ester.

†) Hydrolyse nach Bereitung der Lösung, berechnet in Prozenten des oben angegebenen Gesamtgehaltes an Ester.

Die Versuche zeigen, daß in einigen Fällen eine weitgehende, in anderen nur eine geringe Verseifung nach Bereitung der Lösung eintritt. Die Resultate der beiden Benzylester zeigen deutlich, daß die Verseifung in der Lösung nur gering ist, wenn das Salz vorher weitgehend verseift worden ist. Die früher erwähnte Mitteilung Efrons, daß die Ester durch Zusatz von einem Äquivalent Lauge zur Lösung nicht verseift werden, hat sich hiermit als falsch erwiesen. Solche Lösungen darf man daher nicht fertig aufbewahren, und es ist klar, daß auch bei der Verwendung der Ester zur Konservierung von alkalischen Flüssigkeiten die Möglichkeit gegeben sein wird, daß die Ester in die wenig wirksame p-Oxybenzoesäure übergehen können.

4. Analyse von Mischungen von p-Oxybenzoesäureestern mittels Mikrorefraktionsbestimmung.

Häufig werden Mischungen von p-Oxybenzoesäureestern für Konservierungszwecke angewendet; diese Gemische sind unter dem Namen Nipakombin im Handel. Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Be-

stimmung der Ester in Lebens- und Arzneimitteln erlauben nur eine Gesamtbestimmung der Ester, dagegen keine Bestimmung jedes einzelnen Esters, wenn mehrere zusammen angewendet worden sind. Kürzlich hat L. Kofler[1]) eine mikrochemische Bestimmung des optischen Brechungsvermögens geschmolzener Substanzen in die qualitative Mikrochemie eingeführt; wie bekannt, werden Bestimmungen des Brechungsexponenten häufig als Mittel angewendet, um die Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen zu bestimmen, und es ist deshalb naheliegend, zu versuchen, ob diese Mikrorefraktionsbestimmung die Zusammensetzung des Gemisches kleiner Mengen von p-Oxybenzoesäureester aufklären könnte, das z. B. aus Arzneimitteln isoliert werden kann, die mit zwei dieser Ester konserviert worden sind.

Die Mikrorefraktionsbestimmung wird nach Kofler mittels einer Serie von 24 Glaspulvern ausgeführt, deren Brechungsexponenten sich durchschnittlich um 0,01 unterscheiden und zwischen 1,4339 und 1,6718 liegen. Eine kleine Menge der Substanz, deren Brechung zu bestimmen ist, wird in einem Mikroschmelzpunktapparat mit einem der Glaspulver bis zum Schmelzen erwärmt. Hat das Glaspulver dieselbe Brechung wie die geschmolzene Masse, so wird es in dieser augenscheinlich verschwinden; anderenfalls kann man leicht durch die sogenannte Beckesche Linie, eine helle Linie um den Glaspartikel (die sich durch Heben des Mikroskoptubus gegen die am stärksten brechende Substanz bewegen wird), erkennen, ob das Glas oder die Schmelze den größeren Brechungsexponenten besitzt. Nach einigen Versuchen findet man das Glaspulver, dessen Brechung nur wenig kleiner ist als die der geschmolzenen Masse, und setzt das Heizen weiter fort. Während des Erwärmens sinkt der Brechungsexponent der Substanz, der des Glaspulvers bleibt annähernd konstant; man erreicht nun eine Temperatur, bei der die Glasteilchen unsichtbar sind, bei höherer Temperatur kommen sie wieder zum Vorschein. Indem man abwechselnd das Untersuchungsobjekt auf höhere und niedrigere Temperaturen bringt, erreicht man wiederholt das Gebiet, in dem das Glaspulver unsichtbar ist; dadurch kann man eine Ober- und eine Untergrenze des Temperaturintervalls bestimmen, in dem man das Glas nicht sieht, die Schmelze also denselben Brechungswert hat wie das Glas. Bei der Bestimmung wird mit parallelem Licht von bestimmter Wellenlänge belichtet, indem ein rotes Farbfilter eingeschaltet wird.

Bestimmt man in dieser Weise die Brechung der Äthyl- und Propylester, so findet man, daß die Ester bei folgenden Temperaturen dieselbe Brechung besitzen wie das Glas: $n = 1{,}5101$:

Äthyl-p-oxybenzoat: 117,5—118,5°
Propyl-p-oxybenzoat: 98—99°.

[1]) Mikrochemie **22**. 241 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 135 (1939); Chemie der Erde **11**, Heft 4 (1938); Angew. Chem. **51**, 703 (1938); Beihefte Nr. 36 zu Angew. Chem. (1940); vgl. diese Ztschrft. **121**, 223 (1941).

Weiter wurde die Brechung einer Reihe von Mischungen der zwei Ester bestimmt, die durch Eindampfen von gemischten ätherischen Lösungen der Ester und sorgfältiges Mischen im Mörser hergestellt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI und Abb. 63 wiedergegeben. Abb. 63 zeigt außerdem das Schmelzdiagramm für Mischungen der zwei Ester, das mit dem von L. Kofler ausgearbeiteten Mikroschmelzpunktapparat bestimmt wurde.

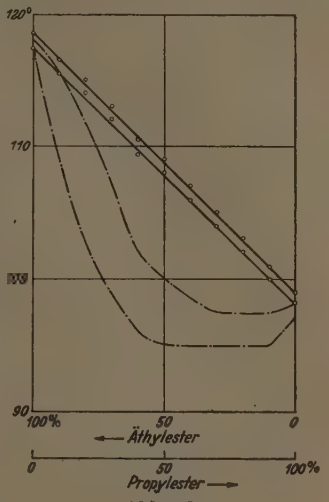


Abb. 63.

Man sieht, daß die Brechung der Mischungen nach einer beinahe geraden Linie variiert (Abb. 63), wie es die Regel ist. Das Temperaturintervall läßt sich ohne Schwierigkeit auf 1° genau bestimmen, und da die Entfernung der Temperaturintervalle zweier Mischungen, deren Gehalt an Ester um 10% verschieden sind, etwa 2° ist, kann man also mit Sicherheit das Mischungsverhältnis der beiden Ester mittels dieser Mikrorefraktionsbestimmung mit 5% Genauigkeit bestimmen. Im vorliegenden Falle kann diese Genauigkeit als vollkommen genügend angesehen werden.

Tabelle VI.

Mischungen von Äthyl- und Propyl-p-oxybenzoat haben bei den angegebenen Temperaturen denselben Brechungsexponenten wie das Glas: n = 1,5101.

Äthylester %	Propylester %	Temperaturintervall °C
100	0	117,5—118,5
90	10	115,5—116,5
80	20	114—115
70	30	112—113
60	40	109,5—110,5
50	50	108—109
40	60	106—107
30	70	104—105
20	80	102—103
10	90	100—101
0	100	98—99

Als Beispiel für die Anwendung der Methode ist eine Probe Nipakombin A analysiert worden, das angeblich eine Mischung der Natrium-

salze des Äthyl- und des Propylesters ist. Die bromometrische Titrierung lehrte, daß das Präparat in geringem Grade (2,1%) hydrolysiert war, und da p-Oxybenzoesäure einen weit größeren Brechungsexponenten besitzt als ihre Ester (Tab. II, S. 409), so war es notwendig, die Ester nach der Methode zu isolieren, die von Th. Sabalitschka[1]) zur Trennung von p-Oxybenzoesäure und Salicylsäure angegeben ist: Die Ester werden in schwefelsaurer Lösung mit Äther ausgeschüttelt; darauf wird der Auszug von Salicylsäure (oder hier von p-Oxybenzoesäure) durch Schütteln mit ein wenig 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung befreit und schließlich zur Trockne eingedampft. Die isolierten Ester besaßen dieselbe Brechung wie das Glas: n = 1,5101 bei 104—105° und hatten demnach die Zusammensetzung 30% Äthylester und 70% Propylester. Das Schmelzintervall war in guter Übereinstimmung hiermit 95—98°. Genau nach demselben Verfahren könnte das Mischungsverhältnis für Ester bestimmt werden, die aus pharmazeutischen Präparaten isoliert werden.

Auch zur Analyse von Mischungen anderer p-Oxybenzoesäureester wird die refraktometrische Methode Anwendung finden können. Die Genauigkeit der Bestimmung wird sogar größer sein, wenn das Gemisch den Methyl- oder namentlich den Benzylester enthält, da diese Ester wesentlich höhere Brechungsexponenten haben als der Äthyl- und der Propylester, wie aus Tabelle VII hervorgeht. Diese Tabelle gibt eine Übersicht über Brechungsbestimmungen der p-Oxybenzoesäure und deren gebräuchliche Ester.

Tabelle VII.

Stoff	Schmelzpunkt (Mikrobestimmung) °C	Brechung des Glases	Temperaturintervall °C
p-Oxybenzoesäure	212,5	1,5301 1,5400	215—216 195—196
p-Oxybenzoesäuremethylester .	126	1,5203 1,5301	133—134 109—110
p-Oxybenzoesäureäthylester . .	117,5	1,5000 1,5101	138—139 117,5—118,5
p-Oxybenzoesäurepropylester .	97,5	1,5000 1,5101	120,5—121,5 98—99
p-Oxybenzoesäurebenzylester .	109,5	1,5502 1,5609	143—144 117—118

[1]) Mikrochim. Acta 2, 111 (1937); vgl. diese Ztschrft. 117, 154 (1939).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. Elisabeth Egenolf. K. Fresenius.

Literatur. H. Bode und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. 4. Auflage. 131 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1941. Preis kart. RM. 4.—.

Vor Jahresfrist ist an dieser Stelle[1]) die dritte Auflage der vorliegenden Anleitung angezeigt worden. Das rasche Erscheinen der unveränderten vierten Auflage zeigt, welcher Beliebtheit sich das Praktikum von Bode und Ludwig erfreut.

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. Zweite verbesserte Auflage. X, 125 Seiten mit 68 Abbildungen und einer Tafel. Springer, Berlin 1941. Preis brosch. RM. 7.50.

Von dieser „Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium", die bei ihrem ersten Erscheinen an dieser Stelle[2]) besprochen worden ist, liegt die zweite verbesserte Auflage vor, die dem Andenken an den leider so früh verstorbenen Eduard Zintl, den Herausgeber der Schriftenreihe „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis", gewidmet ist. In dieser neuen Auflage, die nach kaum mehr als 2 Jahren erschienen ist, sind die Fortschritte auf dem Gebiet der chemischen Spektralanalyse berücksichtigt worden. Die Aufgaben sind vermehrt, einzelne Abschnitte weggelassen worden. Daß das Buch einem dringenden Bedürfnis entspricht, hat die gute Aufnahme bewiesen, die es überall gefunden hat.

M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. XII, 226 Seiten mit 120 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940. Preis geb. RM. 16.50.

Als Band 51 der von R. E. Liesegang herausgegebenen „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" ist der „Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart" erschienen, den Manfred Richter unter Mitarbeit von Ingeborg Schmidt und Albert Dresler verfaßt hat. Das Buch soll als Einführung in die Ansichten und Erkenntnisse der modernen naturwissenschaftlichen Farbenlehre dienen und über ihre Arbeitsverfahren und Ziele unterrichten. Bei der Auswahl der wichtigsten Probleme haben die Verfasser die Farbreizmetrik (niedere Farbenmetrik) besonders herausgestellt, der sie besondere Bedeutung beimessen, weil sie in ihr das Fundament jeder Weiterentwicklung der Farbenlehre sehen. In den ersten Abschnitten werden die Grundbegriffe (Begriff der Farbe, Erscheinungsweise der Farben, Lichttechnisches, Weiß und Schwarz, unbunte Farben, bunte Farben), die Gesetze der additiven Farbmischung, die Helligkeit der Farben, die Physik der Farbe und die Spektrumseichung besprochen;

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 423 (1940). Besprechungen der ersten beiden Auflagen vgl. diese Ztschrft. **89**, 204 (1932); **114**, 426 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 425 (1938).

es folgen Abschnitte über die Physiologie, die Pathologie und die Theorien des Farbensehens, über Gegenfarben, Kennzahlen für den Farbreiz, über Farbmeßverfahren und Farbmeßgeräte, über empfindungsgemäße Farbordnung, über heterochrome Photometrie, über die farbige Beleuchtung und ein Abschnitt, in dem die Anwendung der Farbenlehre und der Farbenmessung besprochen wird. Ein Anhang bringt ein Beispiel zur Berechnung der reizmetrischen Kennzahlen und eine Reihe von Tabellen.

Das interessante Buch bringt nicht, wie mancher Leser vielleicht erwartet, eine zusammengefaßte Darstellung der Farbenlehre von Wilhelm Ostwald, dagegen werden die einzelnen Punkte der Ostwaldschen Lehre an den Stellen besprochen, an die sie sachlich gehören.

R. Fresenius.

Paul Nylén und Nils Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. Mit Aufgaben und Lösungen. VIII, 160 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis RM. 6.—.

Das genannte Buch stellt die deutsche Übersetzung der 3. Auflage der Schrift „Elementära Kemiska Räkneuppgifter" der Verfasser aus dem Schwedischen dar. Es gibt eine kurze und doch klare Einführung in das Gebiet der Stöchiometrie, indem es nicht nur die rein analytische, sondern auch die allgemeine und physikalische Chemie berücksichtigt. Gerade dieser Teil des genannten Buches ist für den Anfänger wertvoll, da das Studium dieses Teilgebietes der Chemie bedeutend erleichtert wird. Im einzelnen werden folgende Kapitel behandelt: Aufstellung chemischer Reaktionsformeln. — Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel. — Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung. — Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen. — Die Gasgesetze, Gasgemische, Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Gasgesetze. — Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen. — Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente. — Der Gehalt von Lösungen. — Maßanalyse (Volumetrie), Neutralisationsmethoden, Oxydations- und Reduktionsmethoden. — Osmotischer Druck; Dampfdruckerniedrigung; Siedepunktserhöhung; Gefrierpunktserniedrigung. Elektrolytische Dissoziation. — Elementaranalyse. — Indirekte Analyse. — Gasanalyse. — Massenwirkungsgesetz; Dissoziationskonstante; Löslichkeitsprodukt. — Elektrolyse. — Thermochemie. An die einzelnen Kapitel schließt sich jedesmal eine Sammlung von Aufgaben an, deren Lösung am Ende des Buches angegeben ist, so daß dadurch die Möglichkeit einer selbständigen Benutzung der Schrift gegeben ist. Die Bearbeitung der von den Verfassern gestellten Aufgaben ist sorgfältig durchgeführt. Das Buch erfüllt seinen Zweck in ausgezeichneter Weise und darf auch weitesten Kreisen Deutschlands warm empfohlen werden. O. Fuchs.

Gasanalyse. Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Spuren von Sauerstoff in Gasen haben A. G. Nasini und P. L. May[1]) auf dem X. Internationalen Kongreß für Chemie in Rom 1938 bekanntgegeben. Die Grundlage des Verfahrens besteht in der Tatsache, daß in

[1]) Angew. Chem. **51**, 748 (1938).

Gegenwart von Sauerstoffspuren die Intensität der Phosphorescenz einiger an Silicagel adsorbierter organischer Verbindungen abnimmt. Mit Hilfe eines „Phosphoroskops", einer Wolfram-Bogenlampe und eines Photometers haben die Verfasser die Phosphorescenzverhältnisse von Trypaflavinpräparaten in Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Das Verfahren soll die Bestimmung von Sauerstoffdrucken der Größenordnung 0,00001 *mm* Quecksilber ermöglichen.

Die Untersuchung von Gasen auf Sauerstoff wird von der Mine Safety Appliances Company[1]) mit Hilfe einer Kupferelektrode durchgeführt, die teilweise in eine wäßrige Lösung einer Ammoniumverbindung eintaucht. Der nicht eintauchende Teil der Elektrode wird mit der Elektrolytlösung befeuchtet und gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Gas in Berührung gebracht. Hierbei bildet sich ein Gleichgewicht aus zwischen der Oxydationswirkung des Sauerstoffs auf die Elektrode einerseits und der Entfernung des Oxydationsproduktes von der Elektrode durch den Elektrolyten andererseits. Gemessen wird die elektromotorische Kraft zwischen dieser und einer zweiten Kupferelektrode, die ganz in den Elektrolyten eintaucht.

Zur Bestimmung von Acetylen in flüssigem Sauerstoff haben L. M. Iolsson und I. I. Strishewski[2]) folgende Abänderung des früher veröffentlichten Verfahrens[3]) bekanntgegeben. Statt des Kupferkolbens wird ein gewöhnlicher Glaskolben mit Ein- und Ableitungsrohr verwendet, statt der Kalium-Quecksilberjodidlösung eine Lösung von 3 *g* Silbernitrat in 20 *ccm* Wasser, die vor dem Gebrauch mit Ammoniak gesättigt wird.

Zur Bestimmung kleiner Konzentrationen von Kohlenmonoxyd wird vom Chemical Departement of the South Metropolitan Gas Company[4]) eine Methode angegeben. Es ist gelungen, den empfindlichen Nachweis des Kohlenmonoxyds mit PalladiumII-chloridlösung zu einem quantitativen colorimetrischen Verfahren auszuarbeiten, das gegenüber der bis dahin gebräuchlichen Jodpentoxydmethode viele Vorteile aufzuweisen hat. Für Kohlenoxydkonzentrationen bis zu 0,12‰ wird mit PalladiumII-chloridlösung getränktes Filtrierpapier als Reagenspapier benutzt und das Gas in einem besonderen, aus zwei Halbkugeln bestehenden Glasgefäß untersucht.

Für Konzentrationen zwischen 0,12‰ und 0,4% Kohlenoxyd wird das PalladiumII-chlorid in wäßriger Lösung angewendet. Das zu untersuchende Gas wird in Glaszylindern, die oben und unten mit einem Hahn versehen sind, 2 Stdn. lang mit der Reagenslösung geschüttelt. Die Farbtiefe wird photoelektrisch gemessen. Bei beiden Ausführungsformen müssen gleichzeitig Blindversuche gemacht werden.

Die Ergebnisse sind ebensogut wie bei der Jodpentoxydmethode;

[1]) Can. P. 375057, übertragen von M. G. Jacobson; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3843 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1520 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3630 (1937). — [3]) L. M. Iolsson, I. I. Strishewski und A. B. Bergelsson, vgl. diese Ztschrft. **115**, 65 (1938/39). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 79 T (1938).

Vorteile der Verwendung von PalladiumII-chlorid sind Zeitersparnis, Einfachheit der Apparatur und das Arbeiten mit einer relativ geringen Gasmenge.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd von A. Lassieur[1]) beruht darauf, daß man das Kohlendioxyd von einer bekannten Menge eingestellter Bariumhydroxydlösung absorbieren läßt und den Überschuß des Reagenses durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösung ermittelt. Die Apparatur besteht aus einer Gaskammer und einer Leitfähigkeitszelle, die durch einen Hahn miteinander verbunden sind. Als Stromquelle dient eine Taschenlampenbatterie. Ferner braucht man einen Regulierwiderstand und ein Milliampèremeter. Durch die mit der Bariumhydroxydlösung beschickte Zelle läßt man einen so regulierten Strom fließen, daß das Milliampèremeter einen maximalen Ausschlag (1 mAmp.) zeigt. Dann führt man die Baritlösung in die mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Gaskammer über, schüttelt und bringt nach beendeter Absorption (nach etwa 1 Min.) die Lösung wieder in die Zelle zurück. Nunmehr liest man den jetzt geringer gewordenen Ausschlag des Milliampèremeters ab, woraus man die neue Leitfähigkeit der Lösung und somit die Restkonzentration an Bariumhydroxyd berechnen kann. Mit dieser Methode kann man in 300 *ccm* normaler Luft Kohlendioxydgehalte von 0 bis $^1/_{1000}$ bestimmen, und zwar mit einer Genauigkeit von 0,0014% Kohlendioxyd.

Zur quantitativen Analyse von Gasgemischen, besonders von Kohlengas, hat die Gas Light & Coke Company gemeinsam mit W. J. Gooderham[2]) ein Verfahren bekanntgegeben. Man läßt das Gas durch eine Reihe von hintereinander geschalteten Absorptionsgefäßen streichen. Auf jedes Absorptionsgefäß folgt eine Glasröhre, in der mit Hilfe eines Seifenhäutchens die Menge und die Geschwindigkeit des noch durchlaufenden Gasstromes festgestellt wird. Der Seifenfilm kann z. B. aus einer Mischung von 5% Kaliumoleat in einer 33%igen wäßrigen Glycerinlösung hergestellt werden. Elisabeth Egenolf.

Eine wirksame Laboratoriumskolonne mit niedrigem Inhalt haben M. L. Selker, R. E. Burk und H. P. Lankelma[3]) zusammengestellt. Das Wesentliche ist die Raumverkleinerung durch die Füllung der Kolonne mit konzentrisch ineinander gesteckten Röhren. Die ganze Kolonne ist aus Pyrexglasröhren von 16 und 35 *mm* Durchmesser aufgebaut, die an den Rändern konzentrisch verschmolzen sind und deren Zwischenraum luftleer gemacht werden kann und während der Destillation luftleer gehalten wird. Die Außenseite des inneren Rohres ist versilbert. Die Heizung besorgt eine mit Asbest isolierte Chromnickelheizleitung, die um die Kolonne gewickelt ist; die ganze Kolonne ist mit Magnesiaröhren nach außen isoliert und wird mittels Gabelklammern in ihrer Lage gehalten. Der Destillationskolben, der durch Schliff mit der Kolonne verbunden ist und durch Glashaken und Spiralfedern in seiner Lage gehalten wird, ist samt der unter

[1]) Compt. rend. **206**, 606 (1938). — [2]) E. P. 489117; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3129 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 352 (1940).

ihm angebrachten Heizplatte aus Chromnickeldraht in ein zylindrisches Dewargefäß eingesenkt. Ein Heberrohr mit Glashahn zum Probeziehen ist in den Destillationskolben eingeschmolzen. Am oberen Kolonnenende ist ein Capillarübergangsrohr zur mit Schliff angeschlossenen Vorlage, Rückflußkühler, Chlorcalciumrohr usw. angebracht. Die Kolonne hat bei 150 *cm* Länge die Wirkung von 85 theoretischen Böden und ein Fassungsvermögen von 5 *ccm* bei einem Rückflußverhältnis von 100 *ccm* je Stunde. Man kann mit dem Apparat auch bei kleinsten Mengen genaue Fraktionierungen ausführen. Einzelheiten über die Konstruktion, die Arbeit und die Wirkung des Apparates sind im Original einzusehen.

K. Fresenius.

Eine mit einem Kühlmantel versehene Vorlage für Vakuumdestillation beschreibt J. B. Cloke[1]). Wie Abb. 64 zeigt, kann durch den Mantel Eiswasser oder ein anderes Kühlmittel geleitet werden, so daß sich die Vorlage besonders zur Behandlung niedrig siedender Verbindungen eignet, die unter vermindertem Druck zu destillieren sind. Die Anschlüsse werden durch Schliffe vermittelt. K. Fresenius.

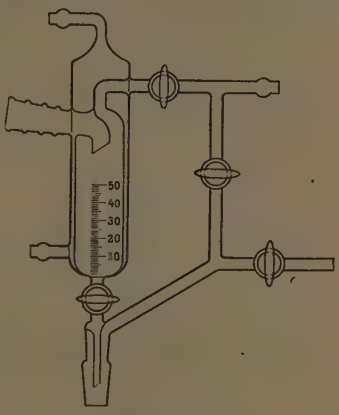


Abb. 64.

Über „Microgram" und „Millimicrogram" hat das Comittee on Nomenclature, Spelling and Pronunciation of the American Chemical Society[2]) die folgende Empfehlung der Teilung in der Mikrochemie gebilligt: für 0,001 *mg* den Ausdruck „microgram", bezeichnet durch das Symbol γ (das Wort „Gamma" soll nicht als Ersatz für „microgram" gebraucht werden); für 0,001 microgram soll der Ausdruck „millimicrogram", bezeichnet durch das Symbol mγ benutzt werden (der Ausdruck „milligamma" soll ebenfalls nicht benutzt werden). K. Fresenius.

Über Wägefehler, die bei Temperaturdifferenzen entstehen, berichtet E. Blade[3]). Er stellte die Versuche mit einem etwa 17 *g* schweren Stück Stahllegierung an, das von einer Stange von 9 *mm* Dicke abgefeilt, allseitig feinst poliert und mit einer Öse zum Aufhängen an einem feinen Draht versehen war, und ferner mit einem 17 *g* schweren gewöhnlichen glasierten Porzellantiegel, der mittels eines Drahtes aufgehängt werden konnte. Als Thermostat, in den diese Versuchsstücke an der Waage eingehängt werden konnten, diente ein Stück Kupferrohr von 12,5 *mm* Durchmesser und 17,5 *cm* Länge mit einem dicht eingelöteten Boden. Kupferrohr und ein Thermometer wurden in ein als Wasserbad dienendes,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 329 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 359 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 330 (1940).

einem Reagensglas ähnliches Gefäß eingesenkt. Ein geeignet gebogener Draht diente zum Umrühren des Wasserbades. Das Ganze war so angeordnet, daß ein Becherglas mit warmem oder kaltem Wasser um das äußere Rohr angebracht werden konnte, um die Temperatur einzustellen und zu beobachten. Man konnte die Temperaturen mittels eines im Wasserbad befindlichen Thermometers und eines im Waagekasten angebrachten Thermometers, die vorher miteinander verglichen waren, bestimmen. Auch der Tiegel wurde in einen ebensolchen, nur etwas breiteren Thermostaten eingesetzt. Der beschriebene Haltedraht war so lang, daß der Tiegel gerade auf dem Boden des Thermostaten aufstand. Die Waage war mit magnetischer Dämpfung versehen, unter Anwendung der Wägemethode durch Gegengewicht. — So wurde festgestellt, daß der polierte Stahlversuchskörper einen größten Wägefehler von 0,05 *mg* je Grad Celsius für Temperaturdifferenzen bis zu 15° C in jeder Richtung ergab, so daß diese Differenz beim Gebrauch von Messinggewichten bei analytischen Arbeiten bis zu 0,1 *mg* schon sehr unangenehm wirkt. Für größere Differenzen kann der Fehler bis zu ½ Stde. bestehen bleiben, während er bei kleineren 10 Min. anhalten kann. Bei dem glasierten Porzellantiegel beträgt der Fehler 0,19 *mg* je Grad Celsius und für 5° Temperaturdifferenz 1 *mg*. Glücklicherweise verschwindet bei dem Tiegel der Fehler viel rascher als bei dem Stahlstück und ist nach 15 Min. verschwunden. Der Nullpunkt einer Waage ändert sich zeitweilig beim Wägen eines warmen oder kalten Gegenstandes, und dabei sind die entsprechenden Wägungen dem Fehler unterworfen. Die magnetisch gedämpfte Waage, die auf einem Nullprinzip arbeitet, ist besonders bequem zur Lösung solcher Wägefragen, da Wägungen beliebig oft ausgeführt werden können. Berücksichtigt man dann äußere Einflüsse, wie Temperatur und Erschütterungen, so ist die Genauigkeit dieser Waage höher als die der freischwingenden Waage. K. Fresenius.

Einfache Heißfiltrationen und Krystallisationen führen J. W. Dawson und W. M. Dehn[1]) unter Benutzung allgemein gebrauchter Laboratoriumshilfsmittel aus. Die empfohlene Apparatur ist eine Verbesserung der von H. Stoltzenberg[2]) und von H. G. Tanner[3]) angegebenen Anordnungen. K. Fresenius.

Den systematischen Nachweis von Rhodanid, Jodid, Bromid und Chlorid behandeln D. Hart und R. Meyrowitz[4]). Nachweis von Rhodanid: Man behandelt 3 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 3 m-Salpetersäure, bis keine Kohlendioxydblasen mehr abgegeben werden (etwa 3 *ccm*), und gibt dann 1 *ccm* Überschuß zu; weiter setzt man 3 *ccm* m-Bleinitratlösung und, wenn EisenIII-cyanid zugegen ist, noch 2 *ccm* m-Kobaltnitratlösung hinzu, filtriert oder zentrifugiert und gibt zum Filtrat 1 *ccm* 0,3 m-EisenIII-nitratlösung, worauf die blutrote Färbung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 317 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 113 (1911). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 340 (1933). — Siehe auch J. B. Conant in Richard Asmus, Organische Synthesen (Organic Syntheses), S. 382. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 318 (1940).

des Rhodanids eintritt. — Nachweis von Jodid unter Entfernung von EisenIII- und EisenII-cyanid: Man säuert 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure an, gibt tropfenweise unter beständigem Rühren 2 *ccm* m-Kobaltacetatlösung und 3 *ccm* gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzu und kocht unter beständigem Rühren ½ Min. lang, zentrifugiert oder filtriert unter Absaugen in einen kleinen Reagenszylinder. Man filtriert langsam ab, etwa 1 Tropfen je Sekunde, damit der Niederschlag nicht durch das Filter gesaugt wird, spült dann den Behälter mit 2 *ccm* Wasser nach und kocht auf. Man wäscht dann den Niederschlag aus und vereinigt die Waschwässer mit dem Filtrat, das klar sein muß. — Entfernung von Arsenit: Man fügt zur angesäuerten Lösung 2 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, bis alles Arsen gefällt ist, filtriert, wäscht den Niederschlag mit 5 *ccm* Wasser und vereinigt Waschwasser und Filtrat, dampft die Lösung auf 4—5 *ccm* ein und kühlt ab. — Zerstörung des Rhodanids: Zur sauren Lösung setzt man tropfenweise unter beständigem Umrühren 2 *ccm* 18 m-Schwefelsäure, erhitzt über einer kleinen Flamme zum Kochen, kocht unter beständigem Rühren ½ Min., aber nicht länger, und kühlt ab. — Erkennung von Jodid: Man bringt die Lösung (an Volumen etwa 4—5 *ccm*) in ein kleines Reagensglas, gibt 2 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und 3 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu und schüttelt mit Unterbrechungen mindestens 2 Min. lang: Eine violette untere Schicht zeigt die Gegenwart von Jodid an. Bemerkung: Wenn kein Rhodanid anwesend ist, gibt man vor der Prüfung auf Jodid 1 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure zu, ist kein Arsenat zugegen, so verdampft man die Lösung auf 4—5 *ccm* und kühlt ab, ehe man das Rhodanid zerstört. Ist weder Arsenit noch Rhodanid anwesend, so dampft man auf 4—5 *ccm* ein, kühlt ab, gibt 1 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure zu und fährt mit dem Jodidnachweis fort. Sind EisenIII- und EisenII-cyanid und Rhodanid abwesend und ist Arsenit anwesend, so gibt man 1 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure vor dem Jodidnachweis zu. Sind EisenIII- und EisenII-cyanid und Arsenit abwesend und ist Rhodanid zusammen entweder mit Sulfid oder Cyanid vorhanden, so säuert man 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure an, gibt noch 2 *ccm* Überschuß zu, verdünnt auf 12 *ccm* und dampft auf 4—5 *ccm* ein, kühlt ab, setzt 1 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure zur Lösung und fährt dann mit dem Jodnachweis fort. Sind EisenIII- und EisenII-cyanid, Arsenit, Sulfid und Cyanid abwesend und ist Rhodanid anwesend, so verdünnt man 3 *ccm* der Lösung mit 1 *ccm* Wasser und fährt mit der Zerstörung des Rhodanids fort. Sind EisenIII- und EisenII-cyanid, Arsenit, Sulfid, Cyanid und Rhodanid alle abwesend, so säuert man 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure an, gibt 2 *ccm* Überschuß hinzu und dampft auf 4—5 *ccm* ein, kühlt ab und fährt mit dem Jodnachweis fort.

Nachweis von Bromid (Fällung der störenden Säuren mit Quecksilberacetat): Man säuert 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure an. Ist EisenII-cyanid anwesend, so gibt man 2 *ccm* m-Kobaltacetatlösung tropfenweise unter beständigem Umrühren zu, sodann tropfenweise unter beständigem Umrühren 2 *ccm* 0,75 m-Quecksilberacetatlösung

(die 5 *ccm* Eisessig in 100 *ccm* Lösung enthalten soll). Ist Tartrat zugegen, so setzt man 2 *ccm* m-Bleiacetatlösung zu und rührt wenigstens 3 Min. lang tüchtig um. Bei Anwesenheit von Thiosulfat erhitzt man zum Kochen, kocht 1 Min. lang, kühlt ab, filtriert unter Absaugen in ein kleines Reagensglas, spült das Becherglas mit 2 *ccm* Wasser und wäscht den Niederschlag mit den Spülwässern nach, vereinigt Waschwässer und Filtrat, führt die Lösung in ein großes Reagensglas über und setzt 2 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure zu, leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung und fällt so alles Quecksilber aus. Man filtriert nun unter Absaugen in ein kleines Reagensglas, spült das große Reagensglas mit 5 *ccm* Wasser und wäscht den Niederschlag mit den Spülwässern aus, vereinigt Waschwässer und Filtrat, führt in ein 100 *ccm*-Becherglas über, verdampft bis auf 4—5 *ccm* und kühlt ab. — Zerstören des Rhodanids: Man setzt der Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren 2 *ccm* 18 m-Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen über einer kleinen Flamme und kocht 30 Sek. unter beständigem Umrühren, aber nicht länger, und kühlt dann ab. Zur Entfernung des Jodids gibt man zu der Lösung tropfenweise unter beständigem Rühren 13 *ccm* 3 m-Natronlauge und setzt dann unter einem Abzug unter beständigem Umrühren 1,5 *ccm* 6 m-Natriumnitritlösung zu, erwärmt unter Umrühren zum Kochen, dampft auf 4—5 *ccm* ein und kühlt ab. Dann gibt man unter beständigem Umrühren zu der Lösung 1 *ccm* 18 m-Schwefelsäure und kühlt ab. Bromidnachweis: Man führt die Lösung in ein kleines Reagensglas über, gibt 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und dann 0,02 m-Kaliumpermanganatlösung in 1 *ccm*-Anteilen unter jedesmaligem Umschütteln zu, bis die wäßrige Schicht rosa bleibt. Dann zeigt eine gelbe oder braune Färbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht die Anwesenheit von Brom an. — *Bemerkung:* Ist Rhodanid abwesend, so gibt man 7 *ccm* 1,5 m-Schwefelsäure an Stelle von 13 *ccm* 3 m-Natronlauge beim Entfernen des Jodids zu. Ist sowohl Rhodanid als auch Jodid abwesend, so gibt man 1 *ccm* 18 m-Schwefelsäure zur Lösung und kühlt vor dem Nachweis des Bromids ab. — Nachweis von Chlorid: Die Entfernung von $Eisen^{III}$- und $Eisen^{II}$-cyanid geschieht wie beim Jodnachweis. Die Entfernung von Rhodanid, Jodid, Bromid und Thiosulfat erfolgt durch Überführen der Lösung in ein 100 *ccm*-Becherglas und Verdünnen auf 20 *ccm*, Zusetzen (unter beständigem Umrühren) von 10 *ccm* 16 m-Salpetersäure, Überführen in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben und Dampfdestillation, bis 10 *ccm* Destillat gesammelt sind, wobei als Dampfquelle destilliertes Wasser in einem 125 *ccm*-Kolben dient. Entfernen von kleinen Mengen zurückgebliebenen Bromids: Wenn Bromid anwesend ist, gibt man 0,1 m-Kaliumpermanganatlösung in 1 *ccm*-Anteilen zu, bis die Lösung wenigstens 4 Min. lang rosa bleibt, führt dann in einen 60 *ccm*-Scheide- oder Tropftrichter über, gibt 2 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt. Nun trennt man die beiden Schichten und entfernt die untere Schicht, fährt dann fort, die Lösung mit 2 *ccm*-Anteilen Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren, bis die untere Schicht farblos ist, gibt hierauf zur Lösung 6 m-Natriumnitritlösung, jedesmal 1 Tropfen, und schüttelt nach jedem Tropfenzusatz, bis die dem Permanganat zu-

kommende Färbung wieder weggenommen ist. Nachweis des Chlorids: Wenn die Lösung wolkig erscheint, was dem kolloidalen Schwefel zuzuschreiben ist, der bei der Zersetzung von Thiosulfat entsteht, so schüttelt man mit 0,5 *g* schwarzem Quecksilbersulfid (Aethiops mineralis pulveratus) und filtriert, bis man eine klare Lösung erhält, bringt die Lösung in ein weites Becherglas, gibt 3 *ccm* 0,5 m-Silbernitratlösung zu, rührt um und läßt dann mindestens 5 Min. stehen. Ein weißer Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Chlorid an. Man vergleicht mit einer Lösung von 1 *mg* Chlorid, die man dem gleichen Verfahren unterworfen hat. Beträgt der erhaltene Niederschlag weniger als die Kontrolle mit 1 *mg* Chlorid und war Jodid anwesend, so vergleicht man den Niederschlag mit einer Kontrolle von 100 *mg* Jodid und 1 *mg* Chlorid, die man ebenfalls dem gleichen Verfahren unterworfen hat. Ist der ursprüngliche Niederschlag dem in der Kontrolle erhaltenen im Aussehen ähnlich, so ist Chlorid anwesend, ist er viel geringer als diese Kontrolle, so ist Chlorid abwesend. *Bemerkungen:* Wenn EisenIII- oder EisenII-cyanid anwesend ist und Thiosulfat, Jodid, Bromid und Rhodanid alle abwesend sind, so gibt man vor dem weiteren Nachweis des Chlorids 1 *ccm* 16 m-Salpetersäure zu; sind EisenIII- und EisenII-cyanid abwesend und Cyanid oder Sulfid zugegen samt Jodid, Bromid, Rhodanat oder Thiosulfat, so säuert man 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure an, gibt 2 *ccm* im Überschuß zu, verdünnt auf 12 *ccm*, dampft auf 4—5 *ccm* ein und fährt mit dem Austreiben von Bromid, Jodid, Rhodanid und Thiosulfat fort. Sind Thiosulfat, Bromid, Jodid, Rhodanid, EisenIII- und EisenII-cyanid alle abwesend, Cyanid oder Sulfid aber anwesend, so behandelt man 3 *ccm* der Lösung mit 1,5 m-Schwefelsäure, bis sie gegen Lackmus sauer ist, gibt 2 *ccm* Überschuß zu, verdünnt auf 12 *ccm* und dampft auf 4—5 *ccm* ein, gibt 1 *ccm* 16 m-Salpetersäure zu und fährt dann mit dem Chloridnachweis fort. Sind alle störenden Säuren abwesend, so säuert man 3 *ccm* der Lösung mit 16 m-Salpetersäure an, gibt 1 *ccm* Überschuß hinzu und fährt mit dem Chloridnachweis fort. Man kann 1 *mg* Rhodanid sicher nachweisen in Anwesenheit von 100 *mg* Jodid, Thiosulfat, Sulfit, Tartrat, Oxalat, Arsenit, EisenIII- und EisenII-cyanid, Sulfid und Cyanid. Positive Reaktionen erhält man für 1 *mg* Rhodanid in Gegenwart von 100 *mg* jedes der gefärbten Kationen Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer und Chrom. 1 *mg* Jodid war sicher nachzuweisen in Gegenwart von störenden Anionen. In Gegenwart von 100 *mg* störender Anionen konnte man 2 *mg* Bromid sicher nachweisen.

K. Fresenius.

Photographisches Silber-Gelatinepapier als Reagens in der Tüpfelanalyse wird von G. Schwarz[1]) benutzt. Wenn man photographisches Papier bis zur vollkommenen Schwärzung entwickelt, so wird es nach dem Eintauchen in heißes Wasser glänzender zurückstrahlen. Dieses Glänzendwerden wird durch alle Mercaptane und Selenalkohole, durch gewisse heterocyclische Substanzen, die Iminogruppen enthalten, durch Salze der edleren Metalle, wie Silber, durch Jodide und durch Substanzen, die leicht

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 369 (1940).

Selen oder Tellur abspalten, verhindert. Auf diese Beobachtungen, deren Verlauf durch Schaulinien erläutert wird und aus denen hervorgeht, daß für die Anwendung dieser Glanzerscheinung in der Analyse sich etwas überexponierte Papiere besonders eignen, gründet der Verfasser sein Verfahren der Feststellung dieser Verbindungen. Die Wahl der Papiersorte ist unwesentlich; die Photoindustrie liefert heutzutage Papiere, die in ihrer Gelatineschicht sehr wohl einem Eintauchen in kochendes Wasser für mehrere Sekunden widerstehen. Glattpolierte Papiere sind zu empfehlen, während matte Materialien stören können. Man bereitet das Papier vor, indem man es dem künstlichen oder Tageslicht voll aussetzt und es ohne weitere Vorsichtsmaßregeln gegen Licht so lange entwickelt, wie es für die betreffende Papiersorte zur Hervorbringung des Bildes nötig ist. Man benutzt zu diesem Zweck folgende Entwickler und Fixierbäder. *Entwickler:* p-Methylaminophenolsulfat 2,0 *g*; Hydrochinon 5,0 *g*, krystallisiertes Natriumsulfit 50,0 *g*, krystallisiertes Natriumcarbonat 50,0 *g*, Kaliumbromid 1,0 *g*, mit Wasser zu 1 *l* aufzufüllen.

Fixierbad: Natriumthiosulfat krystallis. 200,0 *g*, Natriumbisulfit 20,0 *g*, mit Wasser zu 1 *l* aufzufüllen. — Fixierzeit etwa 10 Min. Man muß reichliche Mengen Fixierbad und Entwickler vorrätig halten und die gebrauchten Bäder weggießen. — Man wäscht dann das Papier zuerst in fließendem Leitungswasser, zuletzt in destilliertem Wassser, das man vielmals wechselt. Man hängt das Papier frei auf, trocknet es in reiner Luft und zerschneidet es dann zu passenden Reagenspapierstreifen. Diese sind unbegrenzt haltbar. Um das Papier zu prüfen, taucht man ein Stück halb in Wasser von 70—80° C; in etwa 3—4 Sek. muß ein sehr ausgeprägtes Abnehmen der Schwärzung sichtbar werden. Um nun die Reaktion auszuführen, bringt man 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das trockene Reagenspapier und läßt ihn darauf verdampfen, oder man kann nach 5 Min. den Überschuß mittels eines Filtrierpapierstreifens entfernen; im ersteren Fall ist die Reaktion empfindlicher. Dann taucht man den Streifen mit einer Pinzette in heißes Wasser von 70— 90° C. Die Reaktion ist positiv, wenn die Stelle, auf die der Tropfen aufgebracht wurde, schwarz gegen einen grauen Untergrund erscheint. Man kann das benutzte Reagenspapier trocknen und als dauernden Beleg für die Reaktion aufbewahren. Die Verfasser bringen eine Tabelle von 50 organischen und 10 anorganischen Verbindungen und den Bericht ihres Verhaltens bei der Reaktion, bei den anorganischen Verbindungen die Grenzen der Konzentrationen, bei denen der Nachweis gelang. Aus diesen Tabellen geht hervor, daß Verbindungen, die leichtlösliche Silbersalze bilden, positive Reaktion geben, da nach der Adsorptionsregel nach F. Paneth-K. Fajans diese Verbindungen leicht an Silber adsorbiert werden. Dies sind unter den organischen Verbindungen vor allem die Mercaptane und dazu eine Anzahl von Körpern, die die heterocyclische Iminogruppe enthalten. Die Mercaptane können mit guter Sicherheit von den heterocyclischen Iminokörpern unterschieden werden, da sie die Reaktion in saurer ebenso wie in alkalischer Lösung geben, während die Iminokörper die Reaktion in saurer Lösung nicht geben, obgleich sie, wenn sie in sehr

hoher Konzentration zugegen sind, gelegentlich reagieren können. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit der Adsorptionsregel, da die Mercaptane leicht lösliche Silbersalze sowohl in saurem als auch in alkalischem Medium bilden, während die Iminoverbindungen dies nur in neutralem oder am besten in alkalischem Medium tun. Demgemäß kann die Reaktion als streng spezifisch für Mercaptane bezeichnet werden. Unter den anorganischen Verbindungen ist die starke Reaktion der Jodide bemerkenswert im Gegensatz zur Unwirksamkeit der anderen Halogenverbindungen. Körper, die leicht Selen oder Tellur abspalten, geben gleichfalls empfindliche Reaktion; endlich reagieren die Salze der edleren Metalle und QuecksilberI-Ionen, die letzteren nur schwach. Bezüglich der Grenzen der Empfindlichkeit ist bemerkenswert, daß, wenn man den Lösungstropfen auf dem Papier eintrocknen läßt, ohne den Überschuß durch Filtrierpapier wegzutupfen, man eine 5mal größere Empfindlichkeit bekommt als in der genannten Tabelle anorganischer Stoffe verzeichnet ist. K. Fresenius.

Über die Herstellung und Haltbarkeit cerometrischer Lösungen berichten G. Frederick Smith und C. A. Getz[1]). Die Verfasser bringen eine Tabelle, in der die Zusammensetzung der Lösungen nach ihrer Haltbarkeit geordnet verzeichnet ist nebst der Säurekonzentration, der Normalität, der Reinheit des Materials, der Art der Aufbewahrung (ob hell oder dunkel) und der Versuchsdauer. Dabei zeigte sich folgendes: Die Zersetzung ist zum Teil eine photochemische Reaktion; zur Änderung der Normalität der haltbarsten Lösung um 1 Teil in 10000 Teilen ist eine Lagerzeit von 10 Tagen erforderlich. Die Haltbarkeit wächst mit der Zeit. Salpetersäure- und Perchlorsäurelösungen von Hexanitratoammoniumcerat zeigen die höchste Haltbarkeit. Perchlorsäurelösungen von Perchloratocerisäure erforderten Neueinstellung in häufigen Zeitzwischenräumen. Die Haltbarkeit aller Lösungen wächst mit der Zeit und zeigt den Einfluß der Ansammlung von Cero-Ionen auf die Herabsetzung der Oxydationspotentiale; ein Gehalt daran von 5—10% vergrößert die Haltbarkeit um das 2- und 3fache. Ein Gehalt von 5—10% seltener Erden der Cergruppe, die als Verunreinigungen zugegen sind, beeinflußt die Haltbarkeit nicht nachteilig. Eine 0,1 n-Lösung von Hexanitratoammoniumcerat des Handels in 1,0 n-Perchlorsäurelösung war in gewöhnlichem Licht so haltbar, daß in einem Zeitraum von 20 Tagen keine Neueinstellung nötig war. K. Fresenius.

Über Nitritstickstoff-Maßlösungen berichtet W. F. Reindollar[2]). Zur Ermittlung, ob reines Natriumnitrit als Hauptreagens zur Herstellung von Nitritstickstoffnormallösungen dienen kann, werden folgende Reagenzien hergestellt: Natriumnitrit Lösung A: Man trocknet eine kleine Menge von Mercks körnigem Natriumnitrit über Nacht in einem Exsiccator und überzeugt sich, daß es 99,4% Natriumnitrit enthält; man stellt daraus eine Urlösung durch aufeinander folgende Verdünnung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 339 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 325 (1940).

her und aus dieser eine Normallösung, die 0,0005 *mg* Stickstoff je Kubikzentimeter enthält. Lösung B stellt man durch Wechselwirkung von Silbernitrit und Natriumchlorid nach Vorschrift[1]) in gleicher Konzentration wie bei A her. Die Klärung der Urlösung bewirkt man durch wiederholtes Filtrieren und Waschen des Filters und seines Inhaltes. Lösung C stellt man ähnlich wie Lösung B her, ohne jedoch zu klären. In diesem Fall läßt man die Urlösung 52 Stdn. stehen, zieht sie dann, wenn sie auch noch etwas trübe ist, ab und verdünnt sie wie oben beschrieben. Sulfanilsäure wird ebenfalls nach Vorschrift[1]) zubereitet. Lösung von Naphthylaminacetat: Von einem frischen Vorrat der Base löst man in 5 n-Essigsäure und verfährt dann nach der Vorschrift[1]). Das fertige Reagens soll völlig klar und von schwacher Purpurfärbung sein. — Man stellt von den drei Natriumnitritlösungen Farbstandards her und vergleicht die vorgeschlagenen Konzentrationen[1]). Man erhält dabei für A etwas höhere Werte als für B, wodurch sich zeigt, daß bei der letzteren Lösung etwas Nitrit verloren gegangen ist, wahrscheinlich während des Klärens. Die Werte beim Vergleichen von A und C zeigten gute Übereinstimmung. In Anbetracht dieser Tatsache kann man Natriumnitritlösung als Ersatz für die Silbernitrit-Natriumchloridlösung verwenden; wenn man die letztere benutzt, ist die Dekantation als Methode der Klärung vorzuziehen. — Die Herstellung dieser Lösungen ist einfach; ihre Verwendung vermeidet den Zeitverlust, den man durch Bereitung von Silbernitrit erleidet, und man kann alle drei Lösungen in kurzer Zeit herstellen. Da das Reagens billig ist und die Lösung leicht herzustellen ist, so kann sie, wenn nötig, frisch hergestellt werden, und man vermeidet jeden Zweifel wegen einer Zersetzung, die durch Verwendung einer alten Lösung entstehen könnte.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Zugleich fünfte, vollständig veränderte Auflage des Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse von Alfred Stock und Arthur Stähler. VI, 161 Seiten mit 39 Abbildungen. Verlag Springer, Berlin 1941. Preis steif geheftet RM. 6.60.

Das Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse von A. Stock und A. Stähler[2]) ist in seiner neuen Auflage so weitgehend umgearbeitet worden, daß sich die Titeländerung wohl vertreten läßt, wenn man berücksichtigt, daß der Text ganz neu gefaßt und der Aufbau des Buches erheblich umgestaltet worden ist. Die Versuche zur Einführung in die Gasanalyse und in die potentiometrische Maßanalyse sind weggelassen worden, da die Gasanalyse meist in Sonderkursen behandelt

[1]) Americ. Pub. Health Assoc. Standard Methods of Water Analysis 8. Aufl. S. 46, 133. New York (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **49**, 118 (1910); **58**, 114 (1919); **60**, 43 (1921); **82**, 87 (1930).

wird und der Verfasser die Ausführung potentiometrischer maßanalytischer Bestimmungen einem späteren Zeitpunkt der Ausbildung vorbehalten will. Auch einige andere Abschnitte sind fortgefallen, so z. B. der Anhang mit Angaben über die Bereitung und Ausgabe der zu analysierenden Lösungen. Der durch die Weglassungen ersparte Raum ist zur Erweiterung und Ausgestaltung anderer Abschnitte verwendet worden. Die Arbeitsvorschriften sind nach Möglichkeit so gehalten, daß nicht nur Lösungen, sondern auch feste Substanzen untersucht werden können. Damit ist die Berechtigung einer an dieser Stelle[1]) gemachten kritischen Bemerkung anerkannt.

Nach einer kurzen, klaren Einleitung über Wesen und Bedeutung der quantitativen Analyse werden in dem ersten Abschnitt praktische und allgemeine Anweisungen gegeben. Auf den anschließenden Abschnitt „Gewichtsanalytisehe Bestimmungen" folgen die Kapitel „Maßnanalytische Neutralisationsverfahren", „Maßanalytische Fällungsverfahren" und „Maßanalytische Oxydations- und Reduktionsverfahren". In den nächsten Abschnitten werden abgehandelt „Trennungen", „Elektroanalyse" und „Colorimetrie". Den Abschluß bildet der Abschnitt „Vollständige Analysen".

Das Praktikum wird auch im neuen Gewand ein zuverlässiger Führer in das Gebiet der quantitativen anorganischen Analyse sein und die jungen Chemiebeflissenen, die ihm folgen, zu exaktem und sauberem Arbeiten erziehen. Das Buch kann bestens empfohlen werden.

H. Ginsberg, Leichtmetallanalyse. XVI, 307 Seiten mit 19 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941. Preis geb. RM. 13.50.

In der von A. Thiel herausgegebenen Sammlung „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften" behandelt H. Ginsberg in einem soeben erschienenen Band die Analyse der Leichtmetalle Aluminium und Magnesium und ihrer Legierungen. In einem einführenden Abschnitt wird die Probenahme und das Lösen der Metall- und Legierungsproben besprochen. Die sich daran anschließenden Ausführungen über das Aluminium sind nach Bestimmungsmethoden geordnet. Zunächst werden gewichtsanalytische und dann maßanalytische Verfahren behandelt, hierauf colorimetrische, elektroanalytische und elektrometrische Methoden und Kurzprüfungen; in einem Anhang werden Schnellverfahren und tabellarische Zusammenstellungen über die Zusammensetzung einiger wichtiger Aluminiumlegierungen gebracht. Während der dem Aluminium und seinen Legierungen gewidmete Teil des Buches 250 Seiten umfaßt, beansprucht das Magnesium einschließlich seiner Legierungen nur knapp 30 Seiten. Das ist darauf zurückzuführen, daß das im Handel erhältliche Reinmagnesium dem Analytiker eine verhältnismäßig einfache Aufgabe stellt, wenn er nur die hauptsächlichsten Beimengungen zu bestimmen hat. Nach kurzen Vorbemerkungen über die Probenahme werden auch hier erst gewichtsanalytische Verfahren, die zur Untersuchung von Ma-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 58, 114 (1919).

gnesiummetall und Magnesiumlegierungen dienen, behandelt und dann maßanalytische und physikalisch-chemische Methoden. Im Anhang werden Angaben über die Zusammensetzung einiger wichtiger Magnesiumlegierungen gemacht.

Das Buch, das aus der praktischen Arbeit im analytischen Laboratorium entstanden ist — der Verfasser ist Chemiker der Vereinigten Aluminium-Werke in Berlin — bringt in der Praxis bewährte Methoden; es wird allen Analytikern, die Analysen von Aluminium und Magnesium und der verschiedenen Leichtmetall-Legierungen auszuführen haben, ein hochwillkommener Ratgeber sein. R Fresenius.

Eine Schnellbestimmung von Kupfer in Ferromolybdän, Calciummolybdat usw. führt L. Silverman[1]) mittels α-Benzoinoxims aus und schlägt folgendes Verfahren vor. *Aufschluß:* Soll auch Silicium bzw. Kieselsäure mitbestimmt werden, so bringt man 1 *g* der Substanz in ein hohes 300 *ccm*-Becherglas und behandelt mit 20 *ccm* Salpetersäure (1+2); hat die lebhafte Reaktion aufgehört, so erwärmt man das Becherglas, bis das Muster völlig gelöst ist, kühlt etwas ab und setzt vorsichtig 10 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Darauf erhitzt man, bis schwere Schwefelsäurenebel auftreten, kühlt ab, gibt 75 *ccm* Salzsäure (1+4) zu, erhitzt erneut, bis die löslichen Salze gelöst sind und filtriert sofort. Dann wäscht man zunächst abwechselnd mit kalter Salzsäure (1+4) und Wasser 6mal aus, dann heiß, um das Eisen völlig herauszuschaffen. Das Filtrat verwendet man dann zur Kupferbestimmung. Wird die Kieselsäurebestimmung nicht gefordert, so erhält man eine vollständige Lösung durch die genannte Salpetersäuremischung mit Hilfe von etwas Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Abkühlen gibt man dann Wasser und Salzsäure zu. Für Calciummolybdat benutzt man 25 *ccm* Salzsäure (2+1). Für Ferrowolfram nimmt man 10 *ccm* Salpetersäure (1+4), 5 *ccm* Salzsäure, dann Fluorwasserstoffsäure tropfenweise, um die Probe vollständig zu lösen. — *Fällung des Kupfers:* Man verdünnt die hergestellten Lösungen auf etwa 150—200 *ccm* und gibt eine Lösung von 15 *g* Kaliumnatriumtartrat in 15 *ccm* Wasser hinzu und dann eine konz. Lösung von Natriumhydroxyd, bis die Mischung gegen Kongorotpapier, nicht aber gegen Lackmus alkalisch ist. Wenn nötig, läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, gibt dann Ammoniak dazu, bis die Lösung blau wird (Kupfergehalt etwa 0,5%) oder bis sie gegen Lackmus deutlich alkalisch ist, und gibt dann noch 5 *ccm* Überschuß hinzu. Nun fügt man langsam unter Umrühren eine 2%ige α-Benzoinoximlösung (10 *ccm* für 0—0,5%, 15 *ccm* für 0,5—1,6% Kupfer) hinzu, läßt etwa 15 Min. stehen, filtriert dann den grünen Niederschlag ab und wäscht mit warmem Ammoniakwasser (1+99) aus. Zur Kupferbestimmung bringt man das Filter mit Inhalt in das Becherglas zurück und gibt 15 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 10 *ccm* Perchlorsäure (60 oder 70%ig) dazu, mischt, erhitzt, bis die Salpetersäure verjagt ist und die Perchlorsäure sich an den Becherwandungen verdichtet, kühlt ab, verdünnt mit Wasser

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 343 (1940).

und kocht das Chlor fort. [Man kann nunmehr z. B. die Jodidtitration nach W. R. Crowell, S. H. Silver und A. L. Spiker[1]) für Kupfer anwenden.] Man gibt dann Ammoniak hinzu, bis die Lösung blau wird, nimmt die Farbe mit Salpetersäure fort, gibt 4 *ccm* Schwefelsäure (1+1) hinzu und schlägt das Kupfer elektrolytisch nieder. K. Fresenius.

Über die volumetrische Bestimmung von Selenaten berichten G. C. Soth und J. E. Ricci[2]). Die nötigen Operationen zur direkten Bestimmung, die Bromwasserstoffsäure zur Reduktion benutzt, können mit Hilfe eines ganz aus Glas hergestellten Apparats (Abb. 65) ausgeführt werden. Dieser besteht aus einem 200 *ccm*-Rundkolben mit eingeschmolzenem Tropftrichter, einem Kjeldahltropfenfänger, einem senkrechten Kühler und einer Vorlage. Man bringt die Probelösung in den Destillierkolben, verdünnt auf etwa 125 *ccm*, fügt einige Glasperlen hinzu, um Stoßen zu vermeiden, bringt die Lösung zum Kochen und treibt die Luft aus dem Apparat. Geben keine Luftblasen mehr durch die in der Vorlage befindliche Kaliumjodidlösung, so stellt man das Wasser im Kühler für wenige Sekunden ab. Sind dann noch einige Luftblasen entwichen, stellt man das Kühlwasser wieder an, so daß die Lösung in der Vorlage im Kühler auf etwa 5—7½ *cm* in die Höhe steigt, setzt dann langsam 20 *ccm* konz. Bromwasserstoffsäure mittels des Tropftrichters zur kochenden Flüssigkeit zu und danach von Zeit zu Zeit etwas Wasser, um den Flüssigkeitsstand im Destillierkolben gleichmäßig zu erhalten. Man setzt die Destillation fort, bis der Inhalt des Destillierkolbens farblos geworden ist, spült dann den Kühler in die Vorlage aus und titriert sofort. An Stelle von Bromwasserstoffsäure (die frei von Brom sein muß) kann man Schwefelsäure mit dem Muster im Kolben beim Beginn mischen und Kaliumbromidlösung durch den Tropftrichter zugeben. Die so beschriebene Destillation dauert etwa 20 Min. und die ganze Analyse etwa 30 Min. Obgleich das Verschwinden der Bromfärbung in der Restflüssigkeit im Kolben der beste Indikator für die Beendigung der Reaktion und des Abdestillierens des Broms ist, so kann man doch auch die Destillation durch Beobachtung der Farbe des Dampfes im Kühlrohr verfolgen, so daß die Analyse auch für gefärbte Lösungen benutzt werden kann. — Man kann das Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Selenit und zur Reinheitsbestimmung der Salze benutzen. — Sulfat-Ion, das bei der gewichtsanalytischen Bleiselenatbestimmung abwesend sein muß, stört hier nicht. Die Hauptbegrenzung liegt jedoch in der Störung durch

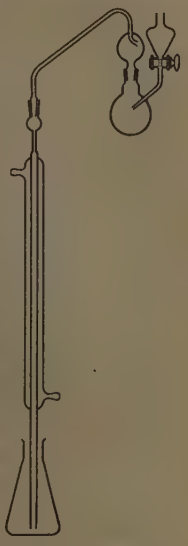


Abb. 65.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 80 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 328 (1940).

oxydierende Agenzien außer Selenit selbst (einschließlich Nitrat-Ion), die aus Bromwasserstoff Brom freimachen können; diese dürfen in der kochenden Lösung nicht vorhanden sein. — *Reagenzien:* Bromwasserstoff Merck, 40—42%ige bromfreie Lösung. Die Kaliumjodidlösung in der Vorlage ist frisch zu bereiten und enthält 8 *g* chemisch reinen Salzes und 30 *ccm* 4 n-Schwefelsäure in 50 *ccm* Lösung. — Das frei gewordene Jod titriert man wie üblich unter Benutzung von Stärke mit vorher gegen Kaliumdichromat eingestellter 0,15 n-Thiosulfatlösung.

K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Über die Bestimmung des Eisens in flüssigen Nährmitteln berichten H. L. Roberts, C. L. Beardsley und L. V. Taylor jun.[1]). Sie stellen zuerst eine Stammlösung her durch Auflösen von 0,5000 *g* reinen Eisendrahts in 20 *ccm* 25%iger Schwefelsäure; man erleichtert das Lösen durch Zusatz von 6 *ccm* konz. Salpetersäure und dampft dann nach völliger Lösung bis zum Auftreten weißer Nebel ein. Darauf kühlt man ab, bringt quantitativ in einen Meßkolben und verdünnt auf 100 *ccm*. Von dieser Stammlösung stellt man dann Arbeitslösungen her, die 0,01 und 0,02 *mg* Eisen in 10 *ccm* enthalten; den letzteren Lösungen wird auch noch Schwefelsäure zugesetzt, so daß sie 150 *ccm* Schwefelsäure im Liter enthalten. Diese Arbeitsnormallösungen bringt man mittels Pipette in Scheidetrichter, verdünnt auf Volumen und behandelt sie wie die zu untersuchende Probe. — *Verfahren. Aufschließen:* Man wägt 10 *g* der zu untersuchenden Probe oder eine Menge, die nicht über 40 *mg* Eisen enthält, in einen 30 *ccm*-Mikro-Kjeldahlkolben ab, der eine Glasperle enthält, und dampft auf einem elektrischen Mikroheizapparat fast bis zur Trockne ein. Schäumen während des Aufschließens bekämpft man durch Zusatz von 2 Tropfen Caprylalkohol; die Glasperle läßt man im Kolben sowohl während des Aufschließens als auch während des Kochens. Nach dem Eindampfen gibt man 1 *ccm* konz. Salpetersäure zu und erhitzt den Kolben mäßig entweder auf der Heizplatte oder mit dem Gasbrenner, um die Reaktion einzuleiten. Hat die erste heftige Reaktion nachgelassen, so gibt man 2 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Während die Aufschließung fortschreitet, gibt man in Anteilen von 3—4 Tropfen weiter konz. Salpetersäure zu, um einen Überschuß an dieser Säure zur völligen Oxydation allen organischen Materials zu sichern, was sich durch Entstehen einer klaren oder strohfarbigen Lösung nach dem Aufschließen anzeigt. Diese Zusätze gibt man mit einer besonderen Bürette zu, die unter dem Hahn eine weit nach seitwärts verlängerte zweimal abgebogene Ablaufspitze hat, die das Einlassen der Säure in die im Gestell stehenden Kjeldahlkölbchen erleichtert. Man

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 365 (1940).

braucht gewöhnlich etwa 4 *ccm* Salpetersäure. Nach Beendigung des Aufschließens kühlt man die Lösung ab und hydrolysiert durch Zusatz von 2—3 *ccm* Wasser und Eindampfen bis zur Bildung weißer Nebel die Nitrosylschwefelsäure; man wiederholt dieses Hydrolysieren noch einmal, kühlt die Lösung wieder ab, verdünnt sie auf etwa 30 *ccm*, kühlt wieder sorgfältig ab und bringt sie mit Waschwässern in einen 125 *ccm*-Scheidetrichter. Für Bier und Ale benutzt man das obige Aufschließungsverfahren mit der Ausnahme, daß man 3mal Salpetersäure zusetzt; für Milch hat man vor dem Abdampfen 1 *ccm* Salpetersäure zuzusetzen. Man muß den Kolben gelinde erwärmen und während des Eindampfens vom Brenner wegnehmen und abkühlen, wenn Schäumen eintritt. Man gibt dann 2 *ccm* Schwefelsäure zu und beendet das Aufschließen wie oben beschrieben. Nitrosylschwefelsäure kann nicht durch das übliche Hydrolysierverfahren entfernt werden; außerdem wird das Calcium der Milch als Sulfat in der verdünnten Lösung ausgefällt und verursacht Überhitzung mit Stoßen. Man gibt daher tropfenweise 1 *ccm* 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zur warmen konz. Schwefelsäurelösung zu, zersetzt so völlig die Nitrosylschwefelsäure und kann von da ab das genannte Verfahren befolgen. — *Zur Extrahierung des Eisens und zur colorimetrischen Vergleichung* setzt man nun zu der mit kaltem Wasser auf 95 *ccm* verdünnten Lösung im Scheidetrichter 1 Tropfen etwa 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, mischt, setzt genau 10 *ccm* Isoamylalkohol und dann 5 *ccm* 20%iger Kaliumrhodanidlösung zu, schüttelt den Trichter heftig 30 Sek. lang, läßt die Mischung absitzen und zieht die wäßrige Schicht ab. Man bringt nun einen passenden Anteil der Alkoholschicht in einen Colorimeterbecher, wobei man Sorge trägt, daß keine Wassertropfen dazu kommen, und vergleicht mit einem Normalmuster. — Eine Tabelle zeigt das Verhalten eines Eisenzusatzes in Gegenwart fremder Metalle, wie Zinn, Aluminium, Blei, Zink, Nickel, Kupfer, die aber keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Eisenbestimmung haben.

Eine weitere Untersuchung galt der *Einwirkung der Säurekonzentration auf die Entwicklung der Eisenrhodanidfarbe*. Die Verfasser säuerten eine neutrale Normaleisenlösung mit verschiedenen Konzentrationen in Frage kommender Säuren an und verglichen die entwickelten Farben in üblicher Weise mit der Normallösung. Dabei stellte sich heraus, daß die schwächste Säure die stärkste Farbe entwickelte und umgekehrt. Für eine gegebene Molarität der Säure während der Extraktion mit Isoamylalkohol brachte Schwefelsäure eine intensivere Färbung hervor als Salzsäure. Die Farbintensität eines Normalmusters entsprechend der Methode von R. Stugart[1]) [3 *ccm*[2]) Salzsäure] entspricht der einer Normallösung, wie sie oben beschrieben worden ist (1,5 *ccm* Schwefelsäure). Diese letztere Konzentration wurde dadurch erlangt, daß ein Verlust von 0,5 *ccm* Schwefelsäure während des Aufschließungsverfahrens entstanden war. Die Methode von R. Stugart benutzt die Salzsäurehydrolyse, um in der Lösung vorhandene Pyrophosphate niederzuschlagen. Um die Wirksam-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 364 (1936). — [2]) In der Arbeit von Stugart heißt es 5 *ccm*, die Angabe „3 *ccm*" ist also wohl ein Druckfehler.

keit des nassen Aufschlusses zum Hydrolysieren der Pyrophosphate mit der Methode von R. Stugart zu vergleichen, wurden 3fache Muster von Ferripyrophosphat nach beiden Methoden analysiert. Das Ergebnis war folgendes:

Salzsäurehydrolyse γ	Nasser Aufschluß γ	Ohne Hydrolyse γ
11,2	11,3	9,8
10,4	10,5	9,7
11,6	11,7	9,9
Mittel 11,1	11,2	9,8

K. Fresenius.

Ein Verfahren, Vitamin A mittels des photoelektrischen Colorimeters zu bestimmen, hat R. B. French[1]) ausgearbeitet. Er arbeitet nach dem Verfahren von F. H. Carr und E. A. Price[2]) mit einem ausgesuchten Kabeljaulebertran mit 3000 Vitamin A-Einheiten, einem Haifischtran mit 20000 Einheiten und einem Fischleberölkonzentrat (Hepicoleum, Lilly) mit 55000 Einheiten je Gramm. *Verfahren:* Man wägt das Ölmuster ab und füllt mit Chloroform auf 25 *ccm* auf. Aliquote Teile davon füllt man weiter auf 10 *ccm* auf und pipettiert davon 1 *ccm* in das Colorimetergefäß, setzt rasch aus einer automatischen Pipette 10 *ccm* einer 30%igen Antimontrichloridlösung in Chloroform hinzu, bringt das Gefäß an seine Stelle im Colorimeter und liest dann ab. Die nach dem Mischen entwickelte Blaufärbung verblaßt rasch, so daß bei den verdünnteren Mustern nach 10 Min. die Blaufärbung verschwunden und durch eine rosenrote Farbe verdrängt worden ist. Die Tiefe der Blaufärbung ist der Ölmenge bei gleicher Zeit proportional. Versuche, dieses Verblassen etwas aufzuhalten, etwa durch Säurezusatz, mißlangen. K. Fresenius.

Ein vereinfachter Destillationsapparat für die Untersuchung pflanzlicher und tierischer Fette und Öle wird von S. B. Detwiler und K. S. Markley[3]) beschrieben und mit schematischer Zeichnung und Photo erläutert. Das Wesentliche daran ist gegen frühere Apparate eine Verminderung der Ringezahl und der Zahl der Vorlagen, eine Vermehrung der Verteilung des Destillationsgutes über die destillierende Oberfläche, das Ausschalten des Spritzens an der Stelle des Öleintrittes auf die Kolonne selbst, die Vermehrung der Aufnahmefähigkeit des Destillationsapparates durch Verbreiterung des Kolonnenumfanges und die Einrichtung der Vorlageeinheiten für unterbrochene Zuführung von Fraktionen, ohne die Destillation zu unterbrechen. Durch diese Abänderungen wurde die Wirksamkeit von Apparaten für die Destillation fetter Öle im ganzen wesentlich gesteigert. K. Fresenius.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 351 (1940). — [2]) Biochem. Ztschrft. **20**, 497 (1926); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 79 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 348 (1940).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

O. Wehrmann. K. Fresenius.

Bodenkunde. F. Alten und E. Knippenberg[1]) beschreiben ein Verfahren, kleinste Mengen von Nitrit in einer Größenordnung von 0,5—10 γ in 50 *ccm* Lösung aus pflanzlicher Substanz zu bestimmen. Für derart geringe Konzentrationen erwiesen sich die meisten bisherigen Methoden als zu wenig empfindlich; selbst die bekannte Griessche Reaktion, bei der die Diazoverbindung der Sulfanilsäure mit α-Naphthylamin gekuppelt und der entstehende Farbstoff colorimetriert wird, ist im vorliegenden Falle nicht genügend leistungsfähig. Die Diazoverbindungen von Derivaten der Paraaminobenzoesäure erwiesen sich auf Grund ihrer Farbkonstanz als am meisten geeignet.

Die Verfasser benutzten das von L. Jendrassik und E. Falcsik-Szabó[2]) verwendete Atoxylcocain, das, diazotiert und mit α-Naphthylamin gekuppelt, einen leicht violettstichigen, roten Farbton entstehen läßt, dessen Farbmaximum schon nach 30 Min. zu etwa 97% erreicht wird. Da jedoch der entstehende Farbstoff sowohl hinsichtlich der Farbintensität als auch hinsichtlich des Farbcharakters von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung beeinflußt wird, ist es erforderlich, für jeweils genau fixierte Aciditätsverhältnisse zu sorgen. Bei Benutzung des Filters S 53 des Stufenphotometers und gleichen p_H-Verhältnissen besteht zwischen Extinktion und Konzentration gute Proportionalität.

Bei der Untersuchung von Pflanzensäften ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als durch Eigenfärbungen und auch durch solche Färbungen, die intermediär aus den Reagenszusätzen mit gewissen organischen, aus der Pflanze stammenden Körpern entstanden, die eigentliche Farbtönung des Kupplungsproduktes des diazotierten Atoxylcocains mit α-Naphthylamin wesentlich beeinflußt wurde. Besonders hat das α-Naphthylamin selbst Neigung, durch Reaktion mit oxydierenden Verbindungen eigengefärbte Körper zu bilden. Des weiteren zeigte sich, daß die zum Colorimetrieren benutzten Pflanzensäfte, die mit basischem Bleiacetat geklärt waren, meist einen ins Gelbliche gehenden Eigenfarbton hatten, der die Nitritfärbung überdeckte und das Colorimetrieren unmöglich machte, da sich die Extinktion der Eigenfarbe und die des erzeugten Diazofarbstoffs bei Verwendung des Filters S 53, das für Rot am besten geeignet ist, nicht addieren. Eine Kompensation der Eigenfarbe muß deshalb unzulänglich bleiben.

Die Verfasser behoben diese Schwierigkeiten, indem sie der Vergleichslösung dieselben Mengen an störenden Substanzen zusetzten, wie sie in der Untersuchungslösung vorhanden waren. Die zu untersuchende Lösung wurde deshalb halbiert. In der einen Hälfte erfolgte der Diazotierungs- und Kupplungsprozeß, während in der anderen das Nitrit

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 245 (1936/37). — [2]) Biochem. Ztschrft. **261**, 110 (1933).

zerstört und die gleiche Menge des Diazofarbstoffs hinzugesetzt wurde. Auf diese Weise wurden die für die Colorimetrie unerläßlichen Voraussetzungen einwandfrei geschaffen.

Arbeitsvorschrift.

Reagenzien: 1. Bleiacetat, basisch DAB VI. 2. Pufferlösung vom p_H-Wert 10,5. 5,3 Teile Boratlösung nach Sørensen (12,404 *g* Borsäure werden in 100 *ccm* n-Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 1000 *ccm* aufgefüllt) werden mit 4,7 Teilen 0,1 n-Natronlauge gemischt. 3. Natriumchlorid reinst. 4. Eisessig. 5. 10%ige EisenII-chloridlösung. 6. Nitritreagens: Lösung I. 1,3 *g* Atoxylcocain (para-Aminobenzoyl-diäthylaminoäthanol-hydrochlorid) werden mit 15 *ccm* konz. Essigsäure und Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Lösung II. 200 *mg* α-Naphthylamin werden mit 30 *ccm* Wasser einige Minuten gekocht, dann heiß durch ein Faltenfilter gegeben, das den dunkelvioletten Niederschlag zurückhält. Das Filter wird mit etwas heißem Wasser nachgewaschen. Zu dem Filtrat gibt man 30 *ccm* Essigsäure und füllt das Ganze auf 150 *ccm* auf. (Zum Anfärben der Nitritlösungen werden gleiche Teile der Lösungen I und II gemischt.) 7. Nitritvergleichslösung. Diese Lösung wird hergestellt aus einer Lösung von Silbernitrit bekannten Gehaltes durch Fällung mit einem Überschuß von Natriumchlorid. Der Nitritgehalt wird durch oxydimetrische Titration nachgeprüft.

10 *g* frisches Pflanzenmaterial, fein zerrieben, oder 10 *ccm* Preßsaft werden mit 60—70 *ccm* Wasser und 10 *ccm* der Pufferlösung vom p_H-Wert 10,5 versetzt. Anschließend erfolgt die Fällung der Eiweißkörper mit basischem Bleiacetat unter Vermeidung eines wesentlichen Überschusses. Nach 1 Stde. werden 2—3 *g* Natriumchlorid zu der Lösung hinzugefügt. Es wird auf 100 *ccm* aufgefüllt und 12 Stdn. im Kühlschrank stehen gelassen. Der Kochsalzzusatz und das 12stündige Stehen verhindern die Nitritadsorption. Dann wird durch ein Faltenfilter filtriert und eine Menge von 25 *ccm* des Filtrats in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen gebracht. Die Lösung wird mit 10 *ccm* des Nitritreagens-Gemisches versetzt; nach ½ Stde. werden noch 10 *ccm* Eisessig hinzugefügt, und anschließend erfolgt das Auffüllen mit Wasser auf 50 *ccm*.

Zur Herstellung der Vergleichslösung werden 25 *ccm* der Urlösung in ein 50 *ccm*-Becherglas gebracht. Das vorhandene Nitrit wird durch Zugabe von 10 *ccm* Eisessig, 1 *ccm* EisenII-chloridlösung und kurzes Aufkochen zerstört. Die Lösung läßt man an der Luft abkühlen. In ein zweites 50 *ccm*-Kölbchen gibt man 1—2 *ccm* der Nitritvergleichslösung, deren Konzentration sich nach dem Nitritgehalt der Versuchslösung richtet. Zu der abgemessenen Menge werden 10 *ccm* des Reagensgemisches gegeben; nach ½ Stde. wird der Inhalt des Becherglases, das mit wenig Wasser nachgespült wird, hinzugefügt und zur Marke aufgefüllt. Nach 2 Stdn. wird mit dem Stufenphotometer unter Benutzung des Filters S 53 colorimetriert. Ein Blindversuch zur Prüfung von Wasser und Reagenzien ist in jedem Falle erforderlich.

E. A. Mitscherlich und H. Beutelspacher[1]) weisen im Zusammen-

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **8**, 195 (1937).

hang mit Feststellungen von F. Alten, B. Wandrowsky und E. Hille[1]) darauf hin, daß die Kjeldahlbestimmung bei Anwesenheit von Nitraten keine einwandfreien Ergebnisse liefert. Geringe Nitratmengen lassen zu hohe Werte entstehen. Größere Nitratbeträge führen zu erniedrigten Werten. Diese an sich auffällige Tatsache erklärt sich wahrscheinlich durch die Reaktion des aus den Nitraten durch Reduktion entstehenden Nitrites mit Aminogruppen unter Bildung elementaren Stickstoffs, der sich der Bestimmung entzieht.

F. L. Ashton[2]) untersucht die Bedingungen des Aufschlusses für die Kjeldahlverbrennung bei der Untersuchung von Gras- und Bodenproben. Es wird gezeigt, daß der Endpunkt der Umwandlung des organisch gebundenen Stickstoffs in Ammoniakstickstoff nicht mit der Entfärbung der Aufschlußflüssigkeit erreicht ist, sondern daß darüber hinaus eine gewisse, in ihrer Dauer nicht festzulegende Zeit erforderlich ist. Um diesen Unsicherheitsfaktor auszuschalten, wurde eine Reihe von Modifikationen der Kjeldahlmethode nebeneinander geprüft. Es ergaben sich folgende Beobachtungen:

Der Aufschluß nach der Vorschrift von J. Kjeldahl[3]) in der alten Fassung, die nach dem Klarwerden des Aufschlusses einen Permanganatzusatz verlangt, ergibt bei der Bodenuntersuchung Werte, die für praktische Verhältnisse, die keine übermäßige Genauigkeit erfordern, ausreichend sind.

Bei dem Aufschluß von Grasproben waren die Ergebnisse mit dieser Methode weniger gut. Das Verfahren von V. Subrahmanyan[4]), das für den Aufschluß Kaliumdichromat in Schwefelsäure verwendet und das für Böden mit der Kjeldahlmethode korrespondierende Werte ergibt, läßt bei Grasproben in gleicher Weise wie das Kjeldahlverfahren zu niedrige Stickstoffwerte entstehen.

Der Katalysator von A. E. Beet und D. G. Furzey[5]) (Mischung von 0,26 *g* Selen, 1,32 *g* Quecksilbersulfat und 8,42 *g* Kaliumsulfat als Zusatz zur Untersuchungssubstanz in 20 *ccm* konz. Schwefelsäure) erwies sich als wirksamer als Selen und Natriumsulfat. Es ist nicht ratsam, die Säuremenge, die nach Angaben von Beet und Furzey möglichst klein sein soll, um die starke Siedepunktserhöhung durch das Salzgemisch zu erhalten, in extremer Weise herabzusetzen. Bei Grasproben konnte nach dem letztgenannten Verfahren die Aufschlußdauer auf 20 Min. beschränkt werden, ohne die Sicherheit der Ergebnisse zu gefährden.

Beim speziellen Studium der Temperaturverhältnisse bei verschiedenen Aufschlüssen zeigte sich, daß die Höhe der Aufschlußtemperatur im wesentlichen von dem Salzgehalt der Lösung abhängig ist. Erhöhte Temperaturen erscheinen geeignet, die Aufschlußdauer zu verkürzen.

B. T. Mulwani und A. G. Pollard[6]) haben zur Bestimmung kleinerer Mengen Natrium in Salzböden die Methode von A.

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenern. **1**, 340 (1936); vgl. diese Ztschrft. **120**, 151 (1940). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 101 T (1937). — [3]) Diese Ztschrft. **22**, 366 (1883). — [4]) Mem. Indian Inst. Sci. **2**, 213 (1935). — [5]) Fuel **13**, 343 (1934) und Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 108 T (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 371 (1938). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 128 (1937).

Blenkinsop[1]) näher untersucht. Dieses Verfahren bestimmt das Natrium durch Fällung als Natriumzinkuranylacetat, das mit TitanIII-chlorid maßanalytisch bestimmt wird.

Für Serienuntersuchungen versuchten die Verfasser die titrimetrische Bestimmung des Natriumzinkuranylacetats durch das colorimetrische Verfahren (KaliumeisenII-cyanid) von R. A. McCance und H. L. Shipp[2]), das sich bei Untersuchungen von biologischem Material herausgebildet hatte, zu ersetzen. Unter geeigneter Wahl der Volumenverhältnisse ergab sich, daß die colorimetrische Art der Bestimmung für Reihenuntersuchungen gewisse Vorteile aufwies.

Die colorimetrische Methode nach McCance und H. L. Shipp ist von der Gegenwart größerer Kaliummengen weniger unabhängig als die Titration, so daß bei kalireicherem Material eine geeignete Vorbehandlung zur Entfernung der die Natriumwerte trübenden Kalimengen nötig ist.

H. Schorstein[3]) hat in Verfolgung der Arbeiten von M. Whitney, F. D. Gardner, L. B. Briggs und T. H. Means[4]), J. König, J. Hasenbäumer und H. Meyering[5]), R. O. E. Davis[6]) und R. O. E. Davis und H. Bryan[7]) versucht, die konduktometrische Titration zur Bestimmung des Calciums in Gegenwart der verschiedenen Begleitsubstanzen, wie sie im Boden vorhanden sind, heranzuziehen. Als Fällungsreagens wurde das Natriumfluorid als am meisten geeignet erkannt.

Es ergab sich im einzelnen über die Verwendbarkeit des Natriumfluorids zur konduktometrischen Titration folgendes: Starke Säuren können mit Fluoriden wie mit Laugen titriert werden. Das hierbei erhaltene Leitfähigkeitsdiagramm zeigt die typischen Merkmale einer Neutralisationsreaktion. Der Grund für diese überraschende Tatsache dürfte in der Bildung von wenig dissoziierten Doppelsalzen von der allgemeinen Formel MeS.HF zu suchen sein (Me = Metall, S = Säurerest).

Die Bestimmung des Calcium-Ions mit Fluoriden gelingt nur in reinen Kalklösungen. Magnesiumsalze, die in wäßriger Lösung neben Calcium vorliegen, verfälschen das Resultat vollständig. Dagegen gelingt es, in methylalkoholischer Lösung das Magnesium und Calcium in der Gesamtheit einwandfrei zu titrieren und so z. B. den Gehalt des Bodens an Erdalkalimetallen in einer Manipulation festzustellen.

Am Montmorrillonit als Modellsubstanz wurde der Basenaustausch untersucht. Sowohl an diesem Mineral als auch an Böden gelang die summarische Bestimmung der Erdalkalien Calcium + Magnesium. Die von P. Vageler[8]) für den Umtauschvorgang aufgestellte bekannte Gleichung konnte bestätigt werden.

---

[1]) Journ. Agr. Sci. **20**, 511 (1930); vgl. diese Ztschrft. **90**, 302 (1932). — [2]) Biochemical Journ. **25**, 449 (1931); vgl. diese Ztschrft. **94**, 351 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 89 (1937). — [4]) U. S. Dep. Agr. Div. Soils Bul. **6**, 26; **7**, 15; **8**, 30. — [5]) Landw. Vers.-St. **74**, 1 (1911). — [6]) Trans. Americ. Elektrochem. Soc. **17**, 391 (1910). — [7]) U. S. Dep. Agr. Bur. Soils Bul. **61**, 36; Exp. Stat. Rec. **24**, 210 (1911). — [8]) Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Springer, Berlin (1932).

Als Meßapparatur wurde die Leitfähigkeitstitrationseinrichtung von G. Jander und O. Pfundt[1]) benutzt, bei der der zu messende Wechselstrom durch einen auf der Achse des stromerzeugenden Generators sitzenden Kommutator synchron seinen Wechseln umgepolt und mit einem Gleichstrominstrument gemessen wird.

J. Fialkow und A. Galperina[2]) haben Chlor in Bodenauszügen in folgender Weise bestimmt:

100—200 *g* Boden werden mit Wasser ausgezogen; das Filtrat wird auf etwa 80 *ccm* eingeengt. Der Humus, soweit er in löslicher Form im Filtrat vorhanden ist, wird durch Kaliumpermanganat im alkalischen Medium zerstört. Das überschüssige Permanganat reduziert man nach Ansäuern mit Schwefelsäure mittels Oxalsäure zu Manganosalz. Zur Titration des Chlors werden zu dem Auszug 1,5—2 *ccm* einer frischen Diphenylaminblaulösung (3 Tropfen 1%ige Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure werden mit 10 *ccm* n-Schwefelsäure gemischt und mit 0,2—0,3 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung versetzt) hinzugefügt. Titriert wird mit einer eingestellten Lösung von Silbernitrat auf beständige Violettfärbung.

J. W. Bobko und T. W. Matwejewa[3]) haben die Bestimmungsmethode von G. Bertrand und H. Agulhon[4]) für Bor, die darin besteht, daß das Bor als Methylester abgetrieben, in Lauge aufgefangen und nach der Neutralisation und Vertreibung der Kohlensäure in Gegenwart von Mannit oder Invertzucker titriert wird, geprüft und halten sie für sehr geeignet. Bei Untersuchungen von Boden und Pflanzen zeigte sich folgendes:

1. Der Borgehalt in wäßrigen Bodenextrakten steigt mit Abnahme der Niederschläge an.

2. Bei Borzufuhr steigt der Gehalt der Pflanzen an diesem Element auf das Drei- bis Vierfache des normalen Betrages; beim Apfel zeigt sich die Erhöhung der Borwerte besonders in den Blüten und Fruchtblättern.

J. C. Higgins und A. G. Pollard[5]) vergleichen eine Anzahl von Methoden zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff mit dem Ziel, ein Verfahren zu finden, das sich für den Nachweis von kleinen Schwefelkohlenstoffmengen im Boden eignet. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der in Frage kommenden Literatur. Außerdem wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, Schwefelkohlenstoff aus den zu untersuchenden Bodenproben zu entfernen.

F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[6]) haben die Bestimmung des Ammoniaks in frischen Pflanzen geprüft und können die Beobachtung von H. Engel[7]) bestätigen, daß die üblichen zur Destillation des Ammoniakstickstoffs verwendeten Reagenzien, wie Natronlauge und Bariumhydroxyd, für die in Frage stehende Bestimmung

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **35**, 206 (1929). — [2]) Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. (ukrain.) **1**, 71 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3393 (1936). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 532 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1241 (1937). — [4]) Bull. Soc. chim. de France (4) **7**, 125 (1910). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 122 T (1937). — [6]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 120 (1937). — [7]) Planta **7**, 133 (1929).

unbrauchbar sind, da sie Aminosäuren, Säureamide und gewisse einfachere Eiweißbausteine zersetzen und somit einen zu hohen Ammoniakstickstoffgehalt vortäuschen.

Horst Engel benutzte aus diesem Grunde Kalkwasser und Magnesiumoxyd zum Abtreiben des Ammoniakstickstoffs. Die Verfasser halten nach ihren Erfahrungen einen Boratpuffer von einem p_H-Wert von etwa 9 für besonders zweckmäßig. Vorversuche zeigten, daß Harnstoff, Asparaginsäure, Asparagin und Tyrosin, die mit diesem Puffer bei 45° C und 60—70 *mm* Quecksilberdruck destilliert wurden, unangegriffen blieben, während es bei nachträglichem Zusatz von Ammoniumsulfat gelang, den gesamten Ammoniakstickstoff quantitativ abzudestillieren. Das jeweils abdestillierte Ammoniak wurde nicht, wie sonst üblich, titrimetrisch gemessen, sondern mit Neßlers Reagens colorimetrisch bestimmt. Diese Art der Bestimmung hat den Vorteil, daß etwa bei der Destillation mitgerissene Alkalispuren ohne Einfluß auf das Resultat sind.

Für die Vorbereitung des Materials zur Analyse ergab sich folgendes: Die Trennung des Pflanzenmaterials vom Pflanzensaft und Klärung dieses Saftes mit Tannin erbrachte zu große Verluste, die dadurch bedingt waren, daß die Menge der Nachwaschflüssigkeit aus technischen Gründen beschränkt werden mußte. Bei Verwendung des gesamten zerriebenen Materials war eine Destillationsdauer von 30—40 Min. nicht ausreichend, um alles Ammoniak zu entfernen. Nach den Erfahrungen der Verfasser läßt sich dieser Mangel dadurch beheben, daß der fein zerriebene und mit Wasser verdünnte Pflanzenbrei über Nacht im Eisschrank zur weitgehenden Auslaugung des Ammoniaks aus der Zellsubstanz aufbewahrt wird.

Zur Analyse kann nur frisches Material verwendet werden. Pflanzen, die bei 55° getrocknet wurden, lieferten zu hohe Werte; eine Trocknungstemperatur von 110° ließ zu niedrige Resultate entstehen.

Der aus der Frischsubstanz bereitete Pflanzenbrei, der mit 1 *ccm* Toluol versetzt und luftdicht verschlossen aufbewahrt wurde, war bis zu einer Dauer von 12 Tagen unzersetzt haltbar.

Arbeitsvorschrift.

Folgende Reagenzien werden benötigt: 1. Boratpuffer Nr. 1. 250 *ccm* einer Boratlösung nach Sørensen (12,404 *g* Borsäure, in 100 *ccm* n-Natronlauge gelöst und auf 1 *l* aufgefüllt) werden mit 100 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt. Diese Lösung hat bei 2—3facher Verdünnung einen p_H-Wert von etwa 9. 2. Boratpuffer Nr. 2 vom p_H-Wert 10,5. 5,3 Teile der Sørensenschen Boratlösung werden mit 4,7 Teilen 0,1 n-Natronlauge gemischt. 3. 0,02 n-Schwefelsäure. 4. Toluol. 5. Octylalkohol, sekundär, Siedepunkt: 180°. 6. Flüssiges Paraffin. 7. Neßlers Reagens.

5 *g* Pflanzensubstanz werden mit 3—4 *g* Sand und 1 *ccm* Toluol im Porzellanmörser zerrieben. Die Masse wird mit etwa 40 *ccm* Wasser in ein 75 *ccm*-Kölbchen gebracht und über Nacht im Kühlschrank bei einer Temperatur von 0 bis + 4° aufbewahrt. Am folgenden Tage spült man den Brei in ein 100 *ccm*-Kölbchen über, gibt zu der jetzt etwa 60—70 *ccm*

betragenden Flüssigkeitsmenge 10 *ccm* Boratpuffer Nr. 1 und, zur Verhinderung des Schäumens, 2 *ccm* Paraffinöl und 1 *ccm* Octylalkohol. Man destilliert bei 45° und 60—70 *mm* Quecksilber Druck in einer Vakuumapparatur, an die eine Vorlage angeschlossen ist, die 2 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure enthält. Die Destillation kann abgebrochen werden, wenn der im Destillationskolben verbliebene Rückstand noch etwa 20 *ccm* beträgt. Zum ruhigen Destillieren ist eine Siedecapillare vorgesehen. Die durch diese Capillare angesaugte Luft muß zur restlosen Entfernung des etwa in der Zimmerluft vorhandenen Ammoniaks vorher durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet werden. Nach Beendigung der Destillation wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit zur Entfernung des Toluols und des Octylalkohols auf dem Wasserbad eingedampft, der Eindampfrückstand mit Wasser aufgenommen und unter sorgfältigem Nachwaschen durch ein gehärtetes Filter filtriert. Nach Zusatz von 20 *ccm* Boratpuffer Nr. 2 wird auf etwa 90 *ccm* verdünnt, anschließend fügt man 2 *ccm* Neßlers Reagens hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf. Mit dem Colorimetrieren kann nach 30 Min. begonnen werden. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von Ammoniumsulfat bekannten Gehaltes. Ein Blindversuch zur Prüfung der Chemikalien ist in jedem Falle erforderlich.

Eine Anzahl von Arbeiten aus dem Arbeitskreis II/2 des Forschungsdienstes (Schaffung von Schnellmethoden zur Bestimmung des Gehaltes an Kali und Phosphorsäure) beschäftigt sich mit der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure beim Neubauerverfahren.

R. Herrmann und Fr. Sindlinger[1]) haben besonders die bisher üblichen, auf der Molybdänblaureaktion aufgebauten Bestimmungsmethoden kritisch gesichtet. Sie haben vor allem die Färbemethode nach Zinzadze, die die Ungleichmäßigkeiten der Farbtiefe durch Verwendung einer reinen Molybdänblaulösung in Schwefelsäure ohne ein besonderes Reduktionsmittel weitgehend ausschaltet, für die Zwecke der Neubauer-Untersuchung modifiziert. Nach der Originalvorschrift von Zinzadze war ein scharfer Reaktionsendpunkt bei der Anfärbung der Phosphatlösungen mit Molybdänblau besonders bei höheren Phosphatmengen nicht immer zu erreichen. Durch eigene Versuche konnte belegt werden, daß ½stündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches im siedenden Wasserbad genügt, um einen einwandfreien Reaktionsablauf bis zum Endpunkt zu erhalten.

Untersuchungen über die Wirkungen von Nebenbestandteilen, wie sie in der Neubauer-Asche naturgemäß vorhanden sind, ergaben, daß zwei- und dreiwertiges Eisen, Kieselsäure, Mangan und Titan in den vorkommenden Konzentrationen ohne störenden Einfluß sind. Gleichfalls kann die durch die Anwesenheit von Arsen hervorgerufene zusätzliche Blaufärbung vernachlässigt werden, da die von den Keimpflanzen aufgenommenen Mengen dieses Elementes sehr gering sind.

Die Einwirkung eines Überschusses von Salzsäure auf die Intensität der Färbung läßt sich durch Abdampfen der zum Aufnehmen des Aschenrückstandes zugesetzten Salzsäure vermeiden.

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 4, 1 (1937).

Folgende *Arbeitsvorschrift* wird angegeben:

Die Pflanzenasche wird mit 10 *ccm* heißem Wasser und 10 *ccm* 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst und zur Trockne eingedampft. Nach einstündigem Trocknen des Eindampfrückstandes im Trockenschrank bei 110° (höhere Temperatur läßt schwerlösliche Phosphate entstehen) wird der Rückstand mit 5 *ccm* 25%iger Salzsäure und 5 *ccm* heißem Wasser versetzt und kurz aufgekocht. Die Kieselsäure wird abfiltriert und das Filter einmal mit heißem Wasser gewaschen. Dieser Anteil des salzsauren Filtrates wird in einem Becherglas aufgefangen. Die weitere Nachwaschflüssigkeit sammelt man in einem 110 *ccm*-Kolben. Das getrennt aufgefangene salzsäurehaltige Filtrat wird auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand mit 5 Tropfen 25%iger Salzsäure gelöst und mit der Waschflüssigkeit in dem 110 *ccm*-Meßkolben vereinigt. Aus der aufgefüllten Lösung werden mit einer genauen Pipette 10 *ccm* entnommen und auf 100 *ccm* aufgefüllt; aus dieser verdünnten Lösung werden erneut 10 *ccm* für das Colorimetrieren entnommen. Eine Neutralisation der in den 10 *ccm* Lösung enthaltenen Salzsäure ist bei genauer Einhaltung der Vorschrift unnötig. Die abpipettierten 10 *ccm* der verdünnten Lösung werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 1,4 *ccm* des Molybdänblaureagenses nach Zinzadze versetzt; man verdünnt mit heißem Wasser auf ein Volumen von etwa 80 *ccm* und stellt den Kolben 30 Min. in ein siedendes Wasserbad. Nach Erkalten und Auffüllen muß innerhalb 24 Stdn. colorimetriert werden. Die Aufbewahrung der angefärbten Lösung erfolgt im Dunkeln. Als Colorimeter wurde das Stufenphotometer benutzt. Die Filter S 61, S 72 und S 75 dieses Apparates erwiesen sich als geeignet.

Das Molybdänblaureagens nach Sch. R. Zinzadze[1]) wird in folgender Weise bereitet:

120 *ccm* arsenfreie Schwefelsäure (D 1,785) werden mit 6,02 *g* reinstem Molybdäntrioxyd bis zur Lösung gekocht. Durch Verdünnung mit Wasser wird ein Volumen von 200 *ccm* hergestellt. Die resultierende Lösung darf nur schwach gefärbt sein. Diese Lösung wird als Lösung I bezeichnet.

100 *ccm* dieser Lösung I werden mit 0,28 *g* reinstem Molybdänpulver versetzt, aufgekocht und 10 Min. im Sieden erhalten. Das Volumen wird nach dem Erkalten mit Wasser wieder auf 100 *ccm* ergänzt. Diese Lösung wird als Lösung II bezeichnet.

Das fertige Reagens muß aus Lösung I und Lösung II so gemischt werden, daß zur Entfärbung von 0,2 *ccm* n-Kaliumpermanganatlösung 2,51 *ccm* des Reagensgemisches nötig sind. Das Mischungsverhältnis ergibt sich aus der Titration von 0,2 *ccm* n-Kaliumpermanganatlösung mit der Lösung II. Hierzu sind im allgemeinen 1,5—2,3 *ccm* erforderlich, wonach sich für 100 *ccm* Lösung II ein Zusatz von $\frac{251}{1,5} - 100$ bzw. $\frac{251}{2,3} - 100 = 67$ bzw. 9 *ccm* der Lösung I errechnet. Der Titer der fertigen Lösung wird mehrfach nachgeprüft. Er muß 2,50—2,52 *ccm* betragen. Die Reagens-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **23**, 447 (1932).

lösung ist, im Dunkeln aufbewahrt, lange Zeit haltbar. Vergleichsbestimmungen zeigten gute Übereinstimmung.

G. Hager und W. Stollenwerk[1]) haben ebenfalls die colorimetrische Bestimmung von Neubauer-Phosphorsäure geprüft. Es wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von R. Herrmann und F. Sindlinger gearbeitet. Anstatt der stufenweisen Verdünnung der Aschenlösung von je 10 *ccm* auf 100 entnehmen diese Verfasser der Original-Aschenlösung 1 *ccm*, setzen das Reagens hinzu und füllen zum Colorimetrieren auf 100 auf. Bei genauen Meßgeräten und entsprechender Sorgfalt beim Pipettieren erweist sich dieses Vorgehen als durchaus einwandfrei.

L. Schmitt[2]) berichtet über weitere Vereinfachungen, die unbeschadet der Genauigkeit der Werte vorgenommen werden können. Es folgt die Arbeitsvorschrift, die sich in der Praxis allgemein bewährt hat:

Nach Abscheidung der Kieselsäure wird der Abdampfrückstand mit genau 1 *ccm* 25%iger Salzsäure und etwa 10 *ccm* heißem Wasser aufgenommen und mit heißem Wasser in einen 100 *ccm* Meßkolben übergespült. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegeben. Von diesem Filtrat wird 1 *ccm* mit einer genauen Pipette in einen 100 *ccm*-Meßkolben gebracht, mit 1,4 *ccm* der Molybdänblaulösung versetzt und mit heißem Wasser auf etwa 80 *ccm* verdünnt. Die Kolben werden im siedenden Wasserbad 30 Min. erhitzt, nach dem Erkalten aufgefüllt und innerhalb 24 Stdn. colorimetriert. Die angestellten Vergleiche zeigten, daß dieses Verfahren einwandfreie Werte liefert.

F. W. Müller[3]), der an der Prüfung des Verfahrens ebenfalls beteiligt war, arbeitete nach einem ähnlichen Schema.

Seine Arbeitsweise unterscheidet sich von den vorher besprochenen im wesentlichen nur dadurch, daß der Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Färbung durch Neutralisation der zum Colorimetrieren entnommenen Phosphatlösung gegen β-Dinitrophenol bis zur schwachen Gelbfärbung ausgeschaltet werden sollte. Die Messung erfolgte nach 18 Stdn. im Stufenphotometer mit dem Filter S 61. Vergleiche mit der gewichtsanalytischen Bestimmung ergaben ebenfalls befriedigende Parallelität.

O. Hoffmann[4]) hat im Zusammenhang mit diesen gemeinsamen Untersuchungen besonders den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Intensität der Zinzadze-Färbung geprüft und kann zeigen, daß im Bereich von 1—18 *ccm* konz. Salzsäure in 100 *ccm* Phosphatlösung die Extinktion nur geringe Schwankungen aufweist, die zweifellos nicht in der Variation des Salzsäurezusatzes begründet sind, sondern den üblichen Meß- bzw. Arbeitsschwankungen entsprechen.

Aus allen diesen Arbeiten geht die Eignung des Färbeverfahrens nach Zinzadze für die Neubauer-Analyse eindeutig hervor.

---

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 4, 8 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 4, 10 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 4, 13 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 4, 16 (1937).

F. Giesecke, G. Michael und L. Schulte[1]) zeigen in einer Reihe von Vergleichsbestimmungen, daß das Photozellencolorimeter nach B. Lange für die Zwecke der colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung für das Neubauer-Verfahren brauchbar ist. Voraussetzung für einwandfreies Arbeiten des Photometers ist die Konstanz der Lichtquelle, die beim Arbeiten aus dem Netz durch einen Eisen-Wasserstoff-Widerstand erreicht werden kann. Die Verfasser hielten es jedoch für zweckmäßig, die Photometerlampe durch Akkumulatorenstrom, der im weiten Entladungsgebiet beste Konstanz gewährleistet, zu speisen.

F. Alten und H. Loofmann[2]) liefern einen neuen Beitrag zu der Frage, ob die Neubauer-Methode als physiologisches oder als chemisches Verfahren zu werten sei. Der Arbeit liegt die von P. Vageler und F. Alten[3]) schon früher vertretene Ansicht zugrunde, die im Gegensatz zu der von H. Wiessmann und W. Lehmann[4]) und Neubauer selbst steht, daß bei der Neubauer-Untersuchung das eigentliche wirksame Aufschlußprinzip für die Bodennährstoffe die H-Ionen der durch die Pflanzenwurzel ausgeschiedenen Kohlensäure seien.

S. Goy[5]) berichtet über die spektralphotometrische Kalibestimmung, die die Ermittlung des Kalis ohne Entfernung der Begleitsalze ermöglicht. An Neubauer-Aschenlösungen kann die Brauchbarkeit des Verfahrens für die Zwecke der Nährstoffuntersuchung der Böden erwiesen werden.

J. W. Peiwe[6]) wendet das Prinzip des Nachweises kleinster Konzentrationen, bei denen nach bestimmter Zeit kein Niederschlag mit einem bestimmten Reagens mehr zu erkennen ist, auf die Bestimmung des Kaliums in mit Natriumchlorid hergestellten Bodenauszügen an. Die Bodenprobe wird im Verhältnis 1:2 mit n-Natriumchloridlösung 5 Min. behandelt. Der Auszug wird auf eine Reihe von Reagensgläsern, die bei 5 *ccm* eine Marke haben, in Abstufungen zu je 1 *ccm* verteilt. In das erste Glas gibt man also 5 *ccm* des Auszuges, in das zweite 4 *ccm* + 1 *ccm* n-Natriumchloridlösung, in das dritte 3 *ccm* Auszug + 2 *ccm* n-Natriumchloridlösung usw.

Darauf wird in jedes Glas 0,1 *g* trockenes Natriumhexanitritokobaltiat gegeben. Nach 30 Min. stellt man diejenige Konzentration fest, bei der eine Niederschlagsbildung nicht mehr zu erkennen ist. Diese Kaliumkonzentration entspricht also der geringsten Konzentration der Niederschlagsbildung. Da die Löslichkeit des Niederschlages, der aus Kaliumnatriumhexanitritokobaltiat besteht, bekannt ist (die Temperatur ist zu berücksichtigen), ist die Errechnung des Kaliumgehaltes möglich. Bei 20^0 lösen sich in einem Liter etwa 20 *mg* K_2O als Hexanitritokobaltiat. Ammoniumsalze stören in den vorkommenden Konzentrationen nicht.

---

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **7**, 171 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 198 (1936/37). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **22**, 191, 242 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **35**, 129 (1934). — [5]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 308 (1937). — [6]) Chem. soc. Agric. (russ.) 1935, Nr. 6, 71; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 851 (1936).

L. Gisiger[1]) stellt fest, daß bei Bestimmung des adsorptiv gebundenen Kalis unter Verwendung von n-Ammoniumchloridlösung als austauschendes Reagens verhältnismäßig kleine Flüssigkeitsmengen für einen praktisch vollständigen Austausch genügen. Es wird ein einfaches Verfahren zur Extraktion der Böden mit n-Ammoniumchloridlösung beschrieben. Vergleichsuntersuchungen, bei denen der Gehalt an adsorptiv gebundenem Kali, an bicarbonatlöslichem Kali, an wurzellöslichem Kali nach Neubauer und das Nährstoffbedürfnis nach E. A. Mitscherlich bestimmt wurden, ergaben recht gute Übereinstimmung hinsichtlich der Eingruppierung der Böden in arme, mäßig und gut mit Kali versorgte.

Der Verfasser machte des weiteren die Beobachtung, daß bei sauren Böden im Austauschversuch das Kali leichter ausgetauscht wird als in alkalischen Böden. Die Neubauer-Pflanzen hingegen neigen dazu, das Kalium eher im alkalischen Gebiet leichter aufzunehmen.

Für die Beurteilung des Kalibedürfnisses aus dem Gehalt an austauschbarem Kalium wurden deshalb bei Aufstellung von Grenzwerten die Reaktionsverhältnisse der Böden berücksichtigt.

L. E. Horat und O. W. Ford[2]) veröffentlichen die Beschreibung eines Spezial-Gasbrenners zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Kalibestimmung. Der Brenner soll zu hohe Temperaturen, die Kaliverluste verursachen können, vermeiden und eine gleichmäßige, ruhige Veraschung ermöglichen.

K. A. Bondorff[3]) berichtet über ein Verfahren zur Bestimmung des Kalibedürfnisses dänischer Böden. Die Methodik beruht auf Extraktion des austauschfähigen Kaliums mit Hilfe von Natriumchloridlösung in zwei verschiedenen Konzentrationen, der nach Krauß[4]) zur Ausschaltung des im Boden vorhandenen Ammoniaks noch Sublimat und Magnesiumoxyd zugesetzt sind.

In den theoretischen Erwägungen lehnt sich das Verfahren eng an die Vorstellungen von P. Vageler[5]) und an die Auffassung von H. Jenny[6]) an. Der Verfasser glaubt jedoch, daß die nach P. Vageler freigemachte Kaliummenge keinen Höchstbetrag, sondern den Mindestbetrag an Kalium darstellt, da die von der Wurzel produzierte Kohlensäuremenge, die P. Vageler als bestimmend für das aufnehmbare Kalium ansieht, vermehrt wird durch die von Mikroorganismen erzeugte Kohlensäure und außerdem noch durch Verwitterung der Bodenmineralien Kalium löslich wird. Es ist anzunehmen, daß dieser Anteil zumindest zu einem gewissen Prozentsatz durch Strömungs- und Diffusionserscheinungen der Wurzel zugänglich gemacht wird.

A. Němec[7]) hat eine vergleichende Prüfung der Methoden von

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 23 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 119 (1935). — [3]) Die Ernährg. d. Pflanze **32**, 41 (1936). — [4]) Die Gartenbauwissenschaft **8**, 488 (1934). — [5]) Der Kationen- u. Wasserhaushalt des Mineralbodens (1934). — [6]) Kolloidchem. Beihefte **23**, 428 (1927). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **42**, 143 (1936).

A. A. J. v. 'Sigmond[1]) (Salpetersäureauszug), O. Lemmermann[1]) (Citronensäureauszug) und H. Neubauer[2]) (Keimpflanzenmethode) vorgenommen und findet, daß bei der Salpetersäuremethode in carbonatreichen Böden höhere Phosphatgehalte gefunden werden als nach O. Lemmermann. Bei carbonatfreien Böden von geringer Alkalität ist das umgekehrte Verhältnis zu beobachten.

Die Auswertung der Ergebnisse auf die Düngebedürftigkeit ist bei kalkhaltigen Böden zwischen den drei Verfahren in befriedigender Übereinstimmung. Carbonatfreie Böden lassen eine weniger gute Gleichsinnigkeit in der Beurteilung erkennen.

Auch im Vergleich mit Feldversuchsergebnissen haben die drei Verfahren befriedigende Beziehungen mit den Versuchsresultaten selbst und auch untereinander erkennen lassen.

P. Köttgen[3]) berichtet über die Bestimmung der leichtlöslichen und sorptiv gebundenen Ionen nach der Methode der Elektro-Ultrafiltration. Besonders wird auf die Möglichkeit der Abkürzung des Untersuchungsverfahrens auf die verhältnismäßig kurze Zeitdauer von 20—30 Min. und somit auf die Eignung für die Serienbestimmung hingewiesen.

W. T. McGeorge[4]) hält die Elektrodialyse zur Bestimmung des verwertbaren Phosphates in Kalkböden für sehr geeignet, weil bei ihrer Anwendung die Reaktion des Bodens trotz des verhältnismäßig großen Überschusses an Calciumcarbonat bis auf den p_H-Wert 4 herabgesetzt werden kann.

Die Menge des extrahierbaren Phosphates ist für jede Bodenart eine feste Größe. Die Beziehungen zwischen Dialysephosphat und Neubauer-Phosphorsäure sind fest und eindeutig.

R. Anderson Fisher und R. P. Thomas[5]) versuchen die verschiedenen Phosphatformen im Boden durch Anwendung von Pufferlösungen mit verschiedenen p_H-Werten zu trennen. Sie teilen die Phosphate nach ihrer Löslichkeit in drei Gruppen ein:

1. Amorphe und feinverteilte krystalline Phosphate des Calciums, Magnesiums und Mangans.

2. Amorphe Phosphate des Aluminiums und Eisens.

3. An wasserhaltige Oxyde adsorbierter Phosphor und Apatit.

R. Thun[6]) untersuchte die Möglichkeit, zwischen den nach G. Rohde[7]) im Auszuge mit kochendem Wasser festgestellten Phosphorsäure- und Kaligehalten und den entsprechenden Neubauer-Werten feste Beziehungen herzustellen.

Für die in heißem Wasser lösliche Phosphorsäure der Böden konnte erhärtet werden, daß sich unabhängig vom absoluten Phosphatgehalt

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 466 (1932). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 347 (1930). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 56 (1937). — [4]) Soil Sci. **38**, 347 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1760 (1935). — [5]) Journ. Americ. Soc. Agron. **27**, 863 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2422 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 34 (1937). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **30**, 331 (1933); vgl. diese Ztschrft. **107**, 442 (1936).

immer ein nahezu gleicher Anteil der Neubauer-Phosphorsäure ergab. (Das Boden-Wasser-Verhältnis war 12,5:1000.) Sehr arme Böden gaben etwas erhöhte Werte für die Wasserlöslichkeit; jedoch ist diese Erhöhung für die Zwecke der praktischen Beurteilung bedeutungslos.

Für die Bestimmung des Kalis dagegen ließen sich keine durchgehenden festen Beziehungen zwischen der Löslichkeit in heißem Wasser und den Neubauer-Kaliwerten auffinden. Lediglich kalireiche Böden zeigten ein gewisses festes Verhältnis bei lehmigen Mineralböden.

Zusammengefaßt kann festgestellt werden, daß nach der Methode von G. Rohde bei Anwendung von 12,5 *g* Boden und 1000 *ccm* Wasser bei einer Kochdauer von ½ Stde. in weiter Unabhängigkeit von der absoluten Höhe des Phosphorsäuregehaltes Werte ermittelt werden, die nach G. Rohde 12,5% und nach den Versuchen des Verfassers 14,5% der Neubauer-Zahl entsprechen.

Bei der Bestimmung des in heißem Wasser löslichen Kaliums konnten die günstigen Beobachtungen von G. Rohde nicht bestätigt werden, da sich ergab, daß in diesem Falle keine weitgehende Unabhängigkeit von der absoluten Höhe des Kaliumgehaltes der Böden besteht. Die von G. Rohde gemachten Angaben gelten nur beschränkt für gut mit Kali versorgte Böden.

Eine gewisse Charakterisierung der ärmeren Böden kann durch Ausschüttelung mit kaltem Wasser in einem Verhältnis von 1:2,5 erreicht werden. Sandige, stark humose und moorige Böden sind jedoch nicht auf Grund der Wasserlöslichkeit des Kaliums hinsichtlich ihrer Versorgung mit diesem Nährstoff zu beurteilen.

C. Vasiliadis[1]) weist im Zusammenhang mit seinen früheren Arbeiten[2]) über die Wasserdampfmethode zur Verdrängung der adsorbierten Kationen aus dem Bodenkomplex darauf hin, daß eine Abkürzung der Wasserdampfdurchleitungszeit von 35 auf 5—10 Min. ohne Beeinträchtigung der Ergebnisse möglich ist.

D. Leroux[3]) hat den Einfluß der Zerreibung landwirtschaftlicher Böden auf den Gehalt ihrer Wasserextrakte geprüft und findet, daß die feine, andauernde Zerreibung eindeutig zur Mobilisierung der Elektrolyte und der organischen Substanz führt. Die stärkste Wirkung konnte beim Kalium festgestellt werden. Auf die Phosphate blieben die mechanischen Maßnahmen ohne Einfluß.

F. Kertscher[4]) teilt Vereinfachungen beim Pflanzen und Ansetzen von Neubauer-Vegetationsversuchen mit. Es wird im wesentlichen die vom Verfasser vorgeschlagene Sä-Vorrichtung, die die Firma Hugo Keyl, Dresden, herstellt, beschrieben.

A. Stöckli[5]) berichtet, daß die Azotobakter-Methode zur Bestimmung der Kalibedürftigkeit nicht geeignet ist. Für die Phosphor-

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 334 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **33**, 357 (1934); A. **35**, 257 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 443 (1936); **110**, 145 (1937). — [3]) Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 117 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1239 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 313 (1937). — [5]) Landw. Jahrb. Schweiz **49**, 693 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 417 (1936).

säure ergab sich bei Abänderung des Verfahrens von W. G. Sackett[1]), daß das mengenmäßige Vorkommen des Azotobakter in direkter Beziehung zum Vorrat des Bodens an mobiler Phosphorsäure stand. Der Verfasser konnte die Einwirkung der Reaktion auf die leichtlösliche Phosphorsäure sowie den Einfluß der Reaktion und des Calciumcarbonatgehaltes auf die Wirkung der Phosphatdünger mit entsprechenden Versuchen belegen.

H. Niklas und M. Miller[2]) geben eine mathematische Darstellung der Sorptionsverhältnisse beim Mikrodüngungsversuch. In einer weiteren Arbeit[3]) beschreiben die gleichen Verfasser ein Verfahren zur korrelationsanalytischen Auswertung eines kombinierten Düngungsversuches.

An einem Versuch, dessen Böden auf Phosphorsäure nach der Aspergillusmethode untersucht waren, konnte die Unabhängigkeit der Ernteerträge von den übrigen Nährstoffen gezeigt werden.

I. Mautner[4]) berichtet über Erfahrungen mit der von G. Varallyay[5]) modifizierten Aspergillus-Methode von H. Niklas und H. Poschenrieder[6]) unter besonderer Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Aspergillus-Ertragsgröße und Nährstoffgehalt des Bodens.

L. D. Haigh[7]) benutzte den Aspergillus niger zum Studium über die Verwertbarkeit des Kaliums in wasserunlöslichen Rückständen von Mischdüngern. Es zeigte sich, daß das Kalium in wasserlöslicher Form am leichtesten aufnehmbar war und daß die geringste Aufnahme erzielt wurde, wenn das Kalium aus einem Superphosphatrückstand aufzunehmen war.

Die Aspergillus-Methode wurde für diese Studien den Bedürfnisse entsprechend abgeändert.

A. Kawe[8]) veröffentlicht eine Methode zur Bestimmung des Düngebedürfnisses der Böden für Kali und Phosphorsäure; als Extraktionsmittel wird eine aus dem jeweiligen Boden gewonnene Bodenlösung, die für den Zweck der Auslaugung entsprechend verdünnt wird, benutzt. Der Verfasser hofft, auf diese Weise ein für jeden Boden individuelles Lösungsmittel gefunden zu haben, und glaubt, durch Verwendung dieser Extraktionslösungen eine enge Annäherung an die natürlichen Verhältnisse zu erreichen. An Bodenproben aus statischen Feldversuchen wird eine Anzahl Bestimmungen nach diesem Verfahren in Vergleich zu Neubauer-Werten und solchen nach Dirks-Scheffer gesetzt.

N. J. Gunar und J. L. Doroschenko[9]) berichten über die einfachsten quantitativen Beziehungen im Kationenaustausch bei

[1]) W. G. Sackett und Laura C. Stewart, Colo. Agr. Exp. Stat. Bull. **375**, 3 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **4**, 173 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **42**, 150 (1936). — [4]) Mezögazdasági-Kutatások **10**, 101 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2251 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 136 (1937). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung B. **12**, 109 (1933); vgl. diese Ztschft. **101**, 148 (1935). — [7]) Journ. Ass. Off. agr. Chem. **18**, 293 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3427 (1935). — [8]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **43**, 69 (1936). — [9]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **5**, Nr. 11, 68 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2434 (1937).

Böden. Die nach der von den Verfassern benutzten Gleichung berechneten Werte paßten sich den experimentell ermittelten mit Abweichungen bis zu 5% an.

A. S. Korshujew[1]) kann mit Hilfe von Röntgenstrahlen die räumliche Verteilung von Düngemitteln im Boden feststellen.

G. Gassner und G. Goeze[2]) versuchen, die Beziehungen zwischen dem Chlorophyllgehalt von Pflanzen und dem aufnehmbaren Bodenstickstoff zu einer Bestimmungsmethode für den aufnehmbaren Bodenstickstoff auszubauen.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse, die naturgemäß noch keine abschließende Formulierung einer festen Arbeitsvorschrift zulassen, eröffnen günstige Aussichten für die Möglichkeit, an Hand der mit dem Stufenphotometer gemessenen Chlorophyllkonzentrationen von Keimpflanzen Vorhersagen über den pflanzenaufnehmbaren Bodenstickstoff zu machen.

W. Scheele[3]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Humussäuren in humushaltigem Material.

Für die Herstellung der Humusextrakte wurden bis vor einiger Zeit im wesentlichen als Lösungsmittel starke Basen, wie Natrium- und Ammoniumhydroxyd, benutzt. Die Anwendung dieser Verbindungen hat jedoch insofern Bedenken erregt, als bei dieser ziemlich aggressiven Behandlung auch nichthumifizierte Körper, wie Ligninsäuren, Oxycellulosen und Pektinstoffe, gelöst werden können. K. Simon[4]) konnte zeigen, daß Lösungen einiger kalkfällender Salze, insbesondere des Natriumfluorids, Huminsäuren als Natriumhumat zu lösen in der Lage sind. Die Extraktion mit diesen Salzen hat den besonderen Vorteil, daß eine alkalische Reaktion des Lösungsmittels vermieden wird und somit ein Inlösunggehen von Nichthumusstoffen und ein zersetzender Angriff auf die eigentlichen Humuskörper, der durch die hohe OH-Konzentration hervorgerufen werden kann, unterbleibt.

Der Verfasser empfiehlt, zur Isolierung der Humusstoffe die Methode von K. Simon mit der von U. Springer[5]) zu kombinieren, also zuerst mit Hilfe von Acetylbromid durch Acetylierung und Bromierung der Begleitstoffe von Cellulosecharakter die Nichthumuskörper in lösliche Verbindungen überzuführen und nach ihrer Entfernung die eigentlichen Humuskörper mit Natriumfluorid zu behandeln. Die auf diese Art isolierten Humuskörper konnten bisher oxydimetrisch nach dem Verfahren von C. Aschmann und H. Faber[6]), das unter anderem von U. Springer[7]) weiter ausgebaut wurde, bestimmt werden. Naturgemäß waren die auf diese Weise erhaltenen Resultate außerordentlich abhängig von den empirisch festgelegten Versuchsbedingungen.

[1]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) 4, Nr. 9/10, 85 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2421 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 42, 263 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. 3, 188 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. 14, 252 (1929). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. 22, 135 (1931); vgl. diese Ztschrft. 101, 223 (1935). — [6]) Chem. Ztg. 23, 61 (1899); vgl. diese Ztschrft. 80, 462 (1930). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. 12, 309 (1928); vgl. diese Ztschrft. 91, 452 (1933).

Eine colorimetrische Bestimmung, die ebenfalls von U. Springer[1]) und von K. Simon[2]) genauer untersucht wurde, ist auch nur eingeschränkt möglich, da die Farbtiefe in gewissem Umfange eine Funktion der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist und außerdem die verschiedenen Stoffgruppen der humifizierten Substanz verschiedene Farbtiefen bedingen.

Auf Grund seiner neuesten Erkenntnisse wendet der Verfasser die konduktometrische Titration zur Humusbestimmung an. Es ergeben sich zwei prinzipielle Titrationsverfahren.

1. Die Leitfähigkeitstitration einer aus einer Humatlösung bekannten Gehaltes erzeugten Humussäurefällung mit Natronlauge als Titrierflüssigkeit, bzw. — für Hymatomelansäure auch verwendbar — die konduktometrische Titration in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge.

2. Die Leitfähigkeitstitration einer am besten schwach alkalischen Natriumhumatlösung mit Bariumchlorid, Calciumchlorid oder Kupferchlorid. Auch die Verschmelzung beider Verfahren, die darin besteht, daß die Titration der Humussäure mit Natronlauge in Gegenwart von Bariumchlorid vorgenommen wird, und bei der der als Reaktionsprodukt entstehende Körper das unlösliche Bariumhumat ist, hat sich praktisch gut bewährt.

Die Leitfähigkeitsdiagramme haben ein typisches Aussehen.

In der zur Titration gelangenden Humatlösung liegt Natriumhumat vor; durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure entsteht die freie Humussäure, die als feinverteilter Niederschlag ausfällt. Diese schwachsaure Suspension gelangt zur eigentlichen Leitfähigkeitsbestimmung. Trägt man die Leitfähigkeitsänderungen und die Laugenzusätze auf Koordinatenpapier gegeneinander auf, so erhält man eine Titrationskurve, die drei Abschnitte zeigt, auf denen sich die Leitfähigkeit linear mit den Laugenzusätzen ändert. Der erste Abschnitt ist eine steilabfallende Gerade, die der Neutralisation der überschüssigen Salzsäure mit der Titrierlauge entspricht; das zweite schwachansteigende Stück der Kurve zeigt die Bildung des Natriumsalzes der Humussäure an, während der dritte steilansteigende Ast durch das Auftreten leichtbeweglicher, freier Hydroxyl-Ionen aus dem Überschuß der zugesetzten Natronlauge hervorgerufen wird. Die Projektion des schwachansteigenden Astes auf die Abszisse gibt die zur Humatbildung verbrauchte Laugenmenge an.

Da beim Vorliegen von geringen Konzentrationen das schwache Ansteigen des die Humatbildung anzeigenden Astes der Kurve für die Auswertung nicht übermäßig günstig ist, wird in solchen Fällen ein Zusatz von Bariumchlorid empfohlen, der diesen Kurvenabschnitt parallel zur Abszisse verlaufen läßt, weil in diesem Falle unlösliches Humat gebildet wird und die Bariumkonzentration in demselben Maße abnimmt, wie die Natriumkonzentration sich vergrößert. Die Leitfähigkeit bleibt dabei praktisch konstant bis zu dem Punkt, an dem die Humatbildung beendigt ist und freies Natriumhydroxyd in Erscheinung tritt.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. 12, 309 (1928). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. 14, 252 (1929); A. 18, 323 (1930).

Die Methodik liefert gut reproduzierbare Ergebnisse. Die Fehlergrenze beträgt 2,5—3%. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist darin begründet, daß die Humuskörper bei der Titration nicht zerstört werden. Jede Bestimmung kann an dem gleichen Material durch Wiederausfällen der Humussäure mit Salzsäure beliebig oft wiederholt werden.

Arbeitsvorschrift:

Nach entsprechender von den jeweiligen Bedingungen abhängiger Vorbehandlung (Extraktion des Bitumens mit Benzol-Alkohol, Behandlung mit Acetylbromid zur Entfernung der nichthumifizierten Substanz) wird die Untersuchungsprobe nach K. Simon mit Natriumfluorid erschöpfend extrahiert. Die gewonnenen Extrakte werden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In aliquoten Teilen fällt man die Humuskörper durch Ansäuern mit 2 n-Salzsäure im Überschuß. Zur Entfernung des Fluorids wird der Niederschlag durch ein Membranfilter gegeben und etwa 10mal mit 2 n-Salzsäure nachgewaschen. Der Filterinhalt wird mit einem harten Pinsel zu einem Brei verrührt und direkt in das Leitfähigkeitsgefäß gespült. Da die dem Untersuchungsmaterial anhaftende Salzsäuremenge für die Titration meist reichlich groß ist und deshalb der erste Zweig des Titrationsdiagramms unnötig verlängert werden würde, wird empfohlen, soweit zu neutralisieren, daß eben ein Inlösunggehen der Humussubstanzen zu beobachten ist. Wenn man dann 1,5 *ccm* Salzsäure, die in ihrer Konzentration der Titrierlauge entspricht, wieder zusetzt, befindet man sich automatisch in dem für die Auswertung wesentlichen Reaktionsgebiet.

Für Relativmessungen kann die Methode bedingungslos empfohlen werden.

Versuche mit diesem Verfahren, das Äquivalentgewicht echter Humussäuren zu bestimmen, machen es wahrscheinlich, daß dieser Wert $200 \pm 10\%$ beträgt.

In einer anderen Arbeit haben W. Scheele und Leonore Steinke[1]) zur Erforschung des molekularen Zustandes der Humussäuren die Diffusionskonstanten gelöster Humate gemessen.

L. Pozdena[2]) berichtet über Untersuchungen an Profilen und Einzelproben von Hoch- und Flachmoortorfen in physikalischer und chemischer Richtung. Zwischen den Hoch- und Flachmoortorfen konnten hierbei deutliche Unterschiede festgestellt werden. Es ergab sich grundsätzlich folgendes:

Bei Behandlung der organischen Substanz der Torfe mit Salzlösungen, die weder stark sauer noch stark alkalisch waren, zeigte sich, daß nur Natrium-, Ammonium- und Kalisalze die natürlichen Humussubstanzen in größerem Umfange angreifen.

Die lösende Wirkung eines Neutralsalzes wird vorwiegend von der Natur des Anions bestimmt. Flachmoortorfe werden besonders von Oxalaten angegriffen, während auf hochmoortorfartige Bildungen Citrate und Phosphate die größte lösende Wirkung ausüben. Die Lösungskurven

[1]) Kolloid-Ztschrft. **77**, 312 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2507 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 55 (1937).

beider Torfarten sind deutlich verschieden, so daß beide Bildungsformen durch diesen Kurvenverlauf mit Sicherheit charakterisiert werden können.

Der Einfluß des Kations auf die Lösung der organischen Substanz macht sich dahin kenntlich, daß Natriumsalze stärker wirken als Ammoniumsalze. Kalisalze liegen in ihrem Angriffsvermögen zum Teil über und zum Teil unter demjenigen der Ammoniumsalze.

Alkohol greift Hochmoortorfe stärker an als Flachmoortorfe. Ganz allgemein sind die oberen Schichten von Flachmoortorfen leichter angreifbar als Hochmoortorfe.

In einer weiteren Arbeit gibt L. Pozdena[1]) eine kritische Übersicht über die üblichen Humusbestimmungsmethoden. Es wird darauf hingewiesen, daß bei Beurteilung der Bodenfarbe die Subjektivität des Sehens durch Verwendung des Ostwaldschen Farbatlasses weitgehend ausgeschaltet werden kann.

Für ein colorimetrisches Extraktionsverfahren, das auf relativer Grundlage eine Möglichkeit zur Bestimmung der Farbintensität der Bodenextrakte bietet, wird eine geeignete Extraktionslösung angegeben. Diese Lösung besteht aus einer Mischung von gleichen Teilen 1%iger Lösungen von folgenden Salzen: Tertiäres Ammoniumphosphat, Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Natriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7 . 11\ H_2O$). Kaliumcitrat, Ammoniumoxalat, Natriumoxalat und Kaliumoxalat.

Es kann erwiesen werden, daß Böden, die man nach äußerlichen Befunden als sogenannte „Humusböden" ansprechen würde, in Wirklichkeit sehr arm an echter Humussubstanz sein können. In den Farbwerten kommt diese Tatsache deutlich zum Ausdruck.

A. Hock[2]) behandelt colorimetrische Möglichkeiten zur Humuscharakterisierung mit Hilfe des Stufenphotometers von Zeiss in mit Natronlauge und Natriumoxalat hergestellten Humusextrakten.

Die Farbintensitäten werden als Extinktionswerte angegeben. Als Typenmerkmal dienen die aus den Extinktionswerten errechneten „Stabilitätszahlen" bzw. die „Stabilitätskoeffizienten", für die Farbtiefe wird der Farbtonwert bestimmt als Verhältniszahlen der verschiedenen Filtergrundfarben. Als weiteres Kennzeichen dient das Verhalten der Humusextrakte im Quecksilberhochdrucklicht einer Analysenlampe.

Die angegebenen, bestimmten bzw. errechneten Größen ermöglichen eine Kennzeichnung von Humusform und Humustyp und somit auch eine Charakterisierung des jeweiligen Bodentyps.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit seien die Humusuntersuchungen des gleichen Verfassers[3]) an typischen Schwarzerdebodenbildungen erwähnt.

V. M. Bajdalakow[4]) weist darauf hin, daß bei Humusbestimmungen im Boden die Werte, die mit Hilfe von verschiedenen Methoden

[1]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 315 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 304 (1937). — [3]) Ernährg. d. Pflanze **33**, 367 (1937). — [4]) Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie **5**, 197 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107, I**, 2810 (1936).

erhalten wurden, durchaus verschieden waren. Bei genauer Kenntnis des Wesens einer Bestimmungsmethode können die mit den verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte für die Kennzeichnung der organischen Substanz von beträchtlicher Wichtigkeit sein, wie der Verfasser in einer weiteren Arbeit[1]) zeigen kann.

F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[2]) haben im Rahmen einer allgemeinen Humusstudie die für die Kohlenstoffbestimmung im Humus in Betracht kommenden Untersuchungsverfahren genauer untersucht.

Sie fanden, daß alle Permanganatverfahren mit Einschluß der neueren Modifikation von P. Vageler und F. Alten[3]) keine einwandfreie Kohlenstoffbestimmung ermöglichen, da bei der Oxydation der organischen Substanz mit Kaliumpermanganat eine Braunsteinbildung und Entwicklung von elementarem Sauerstoff auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen nicht auszuschließen war. Die Oxydationsreaktion kommt offensichtlich erst zu Ende, wenn alles vorgelegte Permanganat auf irgendeine Weise verbraucht ist. Außerdem konnte festgestellt werden, daß zu einem Zeitpunkt, als die Oxydationsreaktion mit Kaliumpermanganat noch mit einiger Geschwindigkeit verlief, als Endprodukt der Kohlenstoffoxydation kaum Kohlendioxyd, sondern Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Aldehyde auftraten, die je nach ihren physikalischen Eigenschaften gasförmig entwichen oder im Reaktionsgemisch verblieben.

Neben der trockenen Verbrennung im geschlossenen System, die als Standardmethode angesehen werden kann (das Verfahren der nassen Verbrennung mit Chromtrioxyd unter gewichtsmäßiger Bestimmung der gebildeten Kohlensäure liefert praktisch gleiche Werte), erwies sich für schnelle Bestimmungen folgende titrimetrische Chromsäuremethode als geeignet:

Je nach dem Kohlenstoffgehalt werden 1—5 *g* Boden in einem Meßkolben von 250 *ccm* mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Nach einer Einwirkungszeit von 5—10 Min. gibt man unter Kühlung 25 *ccm* 2 n-Kaliumdichromatlösung hinzu und erhitzt 1½ Stde. auf dem Wasserbad. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird zur Marke aufgefüllt. 25 *ccm* dieser Lösung (Filtrieren ist überflüssig) werden auf 200 *ccm* verdünnt und mit 5 *ccm* 20%iger Kaliumjodidlösung versetzt; das freigemachte Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Zu jeder Versuchsreihe wird zur Ermittlung des Blindwertes ein Versuch ohne Boden durchgeführt. Eine Korrektur für das Bodenvolumen der in den 250 *ccm*-Meßkolben gebrachten Bodeneinwage ist kaum erforderlich, wie eine Überschlagsrechnung zeigt. 1 *ccm* 0,1 n-Dichromatlösung entspricht 0,0003 *g* Kohlenstoff bzw. 0,0003 · 1,72 *g* Humus.

Es sei noch bemerkt, daß bei dieser Art der Oxydation als Reaktionsendprodukt einwandfrei Kohlendioxyd auftritt, so daß der Verlauf der

[1]) Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie **5**, 209 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2810 (1936). — [2]) Ergebnisse d. Agrikulturchemie **4**, 61 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr. u. Düngung A. **22**, 21, 49 (1931).

Umsetzung als durchaus definiert anzusehen ist. Carbonate brauchen nicht entfernt zu werden, da sie die titrimetrische Bestimmung in keiner Weise stören.

Immerhin ist zu berücksichtigen, daß Eisensalze und gewisse Stoffe, die ebenfalls Sauerstoff verbrauchen können (Wasserstoff, Schwefel), die Richtigkeit dieser Art der Untersuchung unter Umständen beeinträchtigen. Für wissenschaftliche Zwecke wird man zur Kontrolle zweckmäßig die Verbrennungsmethoden unter gewichtsmäßiger Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds heranziehen.

A. Walkley[1]) hat gute Erfahrungen bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden mit folgender Dichromatmethode gemacht: 10 *g* Boden (0,5 *mm*-Sieb) werden mit 10 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung und dann mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und nach 1 Min. Schütteln ½ Stde. stehengelassen. Anschließend gibt man 200 *ccm* Wasser, 10 *ccm* 85%ige Phosphorsäure und 1 *ccm* 0,5%ige Diphenylaminlösung hinzu. Titriert wird mit einer eingestellten Lösung von EisenII-sulfat im schnellen Tempo auf Purpur oder Blau; dann wird bis zum Schluß langsam auf den Umschlag nach Grün weiter titriert. Nach erfolgter Grünfärbung fügt man noch einmal 0,5 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung hinzu und titriert jetzt tropfenweise wieder auf Grün. Ist der Verbrauch größer als 8 *ccm* der verwendeten Dichromatlösung gewesen, so wird die Bestimmung mit kleinerer Einwage wiederholt.

J. M. Mowssissjan[2]) benutzt als Oxydationsmittel für die Kohlenstoffbestimmung im Humus Kaliumchlorat. Er arbeitet in folgender Weise: Die Einwage wird mit Kaliumchlorat vermischt und an eine gasvolumetrische Apparatur angeschlossen. Das Reaktionsgemisch wird erhitzt; die Verbrennung erfolgt bis zur Bildung von Kohlendioxyd, das zusammen mit dem aus dem Kaliumchlorat stammenden überschüssigen Sauerstoff aufgefangen wird. Das Gesamtgasvolumen wird bestimmt, worauf man das gebildete Kohlendioxyd durch Natronlauge absorbieren läßt.

A. N. Puri[3]) hat eine einfache Titrationsmethode zur Bestimmung des austauschfähigen Kalkes in carbonatfreien Mineralböden ausgearbeitet, die darauf beruht, den Boden mit einer eingestellten Oxalsäure, die zusammen mit einer Ammoniumacetatlösung zur Reaktion kommt, zu behandeln. Die bei der Titration des Filtrates fehlende Oxalsäuremenge ist äquivalent dem austauschfähigen Kalk. Bei Humusböden ist die Titration der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat wegen der vorhandenen organischen Substanz nicht durchführbar. In diesem Falle bleibt nur die Möglichkeit, die im Filtrat noch vorhandene Oxalsäure durch Zusatz von Kalksalzen in Calciumoxalat überzuführen und dieses nach dem Glühen als Calciumoxyd acidimetrisch zu bestimmen. Die Ermittlung des austauschfähigen Magnesiums, Natriums und Kaliums

[1]) Journ. agric. Sci. **25**, 598 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2186 (1936). — [2]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **5**, Nr. 7/8, 173 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1765 (1937). — [3]) Soil Sci. **40**, 383 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2422 (1936).

kann ebenfalls in dem oxalsäurehaltigen Ammoniumacetatauszug vorgenommen werden. Aus dem geglühten Eindampfrückstand des Acetatauszuges lassen sich Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat durch 50%igen Alkohol herauslösen und nach dem Eindampfen mit Säure titrieren. Im Filtrationsrückstand liegt Magnesiumcarbonat vor, das ebenfalls maßanalytisch bestimmt werden kann.

In Alkaliböden hält A. N. Puri[1]) den Auszug mit Ammoniumcarbonat bei Bestimmung des austauschbaren Natriums, Kaliums, der Austauschkapazität und des Alkalisationsgrades für besser geeignet als die übliche Baritmethode.

Ja. W. Peiwe[2]) bestimmt das austauschfähige Aluminium im Chlorkaliumauszug durch Feststellung derjenigen Verdünnung, bei der kein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der durch Färbung mit Kongorot gut sichtbar gemacht werden kann, mehr auftritt. Die Fällung wird mit einem Gemisch von Ammoniumchlorid und Ammoniumhydroxyd vorgenommen.

S. Goy und O. Roos[3]) geben eine aus der elektrometrischen Titration entwickelte Methodik zur Bestimmung des Kalkbedarfs der Böden an. In seinen verschiedenen Modifikationen paßt sich das Verfahren den vielseitigen Kalkansprüchen der Kulturpflanzen bzw. der Böden an.

Auf der Tagung der R. A. G. II des Forschungsdienstes in Frankfurt 1937 behandelte O. Roos[4]) die Bedeutung des Dispersionsgrades der Böden für die Erkennung ihres Nährstoffzustandes. Der Dispersionsgrad kann erkannt werden durch Vergleich der Zahlenwerte, die sich mit den verschiedenen Arten der elektrometrischen Titration ergeben. Besonders für schwere Böden ist die Festlegung des Dispersionsgrades, der die Adsorption auch der anderen Elemente außer dem Kalk wesentlich mitbestimmt, zur Vertiefung unserer Vorstellungen über die den Pflanzen zugänglichen Nährstoffmengen von Bedeutung.

H. Segeberg[5]) behandelt neben theoretischen Erörterungen über die Begriffsabgrenzungen der Kappenschen Aciditätsformen die methodische Möglichkeit, die durch Oxydationsprodukte des Ferrodisulfids im Moorboden hervorgerufene pflanzenschädliche Schwefelsäure neben den vorhandenen schwächeren Säuren elektrometrisch zu titrieren.

O. Wehrmann[6]) gibt eine zusammenfassende kritische Darstellung der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Kalkbedarfs der Böden.

L. Gisiger[7]) weist darauf hin, daß die p_H-Bestimmung in Böden mit der Chinhydronelektrode durch die Gegenwart von Mangan empfindlich beeinträchtigt wird, indem durch Oxydation der Hydrochinon-

[1]) Soil Sci. **40**, 159 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 620 (1936). — [2]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **5**, Nr. 12, 95 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3538 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **2**, 166 (1937). — [4]) Angew. Chem. **50**, 648 (1937). — [5]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **4**, 50 (1937). — [6]) Forschungsdienst **3**, 88 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3209 (1937). — [7]) Landw. Jahrb. Schweiz **49**, 735 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 153 (1936).

komponente des Chinhydrons das Verhältnis von Hydrochinon zu Chinon verändert wird. Praktisch wird in solchen Fällen, wenn man die Veränderungen nicht berücksichtigt, ein zu niedriger p_H-Wert vorgetäuscht.

H. L. Dean und R. H. Walker[1]) berichten über einen Vergleich zwischen Glas- und Chinhydronelektroden bei der p_H-Bestimmung in Böden.

F. K. Hartmann und F. O. W. Meyer[2]) liefern einen eingehenden Beitrag über die Einwirkung der Salzsäure auf den Boden unter verschiedenen Bedingungen.

Die Prüfung der Wirkung von kalter konz. Salzsäure im Vergleich zu heißer ergab, daß grundsätzlich die heiße Säure größere Mengen an Bodenbestandteilen in Lösung zu bringen vermag, daß jedoch die Relation zwischen den bei kalter und den bei heißer Salzsäurebehandlung jeweils gelösten Substanzen von Stoff zu Stoff wechselt. In einem mit kalter Salzsäure bereiteten Auszug liegen die Einzelkomponenten in einem ganz anderen Verhältnis vor, als es unter den Bedingungen des Kochauszuges der Fall ist. Manche Stoffe — z. B. Aluminiumoxyd und Kieselsäure — erfahren durch die heiße Behandlung eine Erhöhung bis zu 500%, andere werden nur unwesentlich erhöht.

Es ergaben sich Anhaltspunkte für die Annahme, daß bei Verwendung von konz. Salzsäure zum Aufschluß des Bodens auch in der Kälte Bodenteile von einer Kieselsäurehülle umgeben werden, die den weiteren Angriff der Salzsäure unterdrückt. Die bisherige Anschauung, daß durch Verwendung kalter Salzsäure dieser Störungsfaktor herabgesetzt wird, ist damit nicht gerechtfertigt.

Die Einwirkungsdauer der kalten konz. Salzsäure ist wenig bedeutungsvoll. Nach 55 Min. war in den meisten Fällen der Umsatz beendet. Lediglich für Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure konnte bei längerer Einwirkung noch eine geringe Steigerung der gelösten Mengen beobachtet werden.

J. H. Hellmers und R. Köhler[3]) berichten über die Bestimmung von Tonerde und Kieselsäuregel mit optischen Mitteln durch Feststellung der Brechungsindices mit der Einbettungsmethode.

R. Loebe, R. Köhler und A. Abel[4]) haben als Vergleich an sieben Bodenproben Tonbestimmungen nach der chemischen Methode von Forschhammer, nach dem rationellen Verfahren und mit Hilfe der Dispersoidanalyse vorgenommen.

E. Alcaraz Mira[5]) erläutert die physikalische Schnellmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung der Böden mit dem Apparat von H. Wiegner[6]) an Hand von Beispielen.

---

[1]) Journ. Americ. Soc. Agron. **27**, 429, 519, 585 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, 1, 851 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 267 (1937). — [3]) Mitt. Lab. preuß. geol. Landesanst. Heft **21**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1242 (1937). — [4]) Mitt. Lab. preuß. geol. Landesanst. Heft **21**, 3 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1242 (1937). — [5]) Congr. int. Quim. pura apl. **9**, VII, 194 (1934); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2251 (1937). — [6]) Landw. Vers.-St. **91**, 41, 46 (1918).

G. J. Bouyoucos[1]) berichtet über die Hydrometermethode, die eine ungefähre Korngrößenbestimmung in mit Wasserglas suspendierten Bodenaufschlämmungen ermöglicht.

Die erhaltenen Werte sind für viele Zwecke ausreichend genau. Das Verfahren arbeitet nach dem Prinzip, die Änderungen der Aräometerablesung in Abhängigkeit von der Zeit in einer Bodensuspension zu verfolgen und diese Daten mit der Korngröße in Beziehung zu bringen.

Bouyoucos[2]) veröffentlicht ferner Untersuchungen über die Möglichkeit, die hygroskopische Feuchtigkeit im Boden durch die Wasserextraktion mit Methylalkohol zu bestimmen. Aus der methylalkoholischen Lösung kann das Wasser durch das von Williams empfohlene Gemisch aus Fuselöl, Toluol und Weinsäure abgeschieden und volumetrisch bestimmt werden.

A. Volz[3]) hat Messungen der Wassergehaltsschwankungen des Bodens auf elektrischem Wege mit Hilfe der Kapazitätsmessung eines Plattenkondensators vorgenommen. Die Messung fand direkt auf den bewachsenen Parzellen eines Versuchsfeldes statt, um zu vermeiden, daß durch häufige Probenahme eine Störung der Wasserverhältnisse herbeigeführt wurde.

Als Meßapparatur diente der Schnellwasserbestimmer der Firma Heilan, Frankfurt am Main, der für diesen Spezialzweck etwas umgebaut wurde. Es ergeben sich Aussichten, durch entsprechende Vergrößerung der Kondensatoren und durch zweckentsprechende Erweiterung des Meßbereiches nicht nur relative Wassergehaltsschwankungen registrieren zu können, sondern auch Absolutmessungen schnell und einfach vorzunehmen.

W. S. Rogers[4]) beschreibt einen Bodenfeuchtigkeitsmesser, der in seiner Wirkungsweise auf dem Capillaritätsabfall des Bodens beruht. An einem mit Wasser gefüllten und mit einem Quecksilbermanometer verbundenen porösen Gefäß verursacht die Bodencapillarität eine von der Feuchtigkeit gesteuerte Bewegung des Quecksilbermeniscus des Manometers. Das poröse Gefäß wird zum Zwecke der Feuchtigkeitsbestimmung in den zu untersuchenden Boden eingegraben.

F. Sekera[5]) berichtet über die Strukturanalyse des Bodens im Zusammenhang mit der Beurteilung seines Wasserhaushaltes.

O. Wehrmann.

Die chemische Untersuchung von Harnstoffharzen, die als Überzüge Verwendung finden, hat J. J. Levenson[6]) geschildert. Solche Harze bilden sich durch Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd und einem Alkohol, gewöhnlich Butanol, und kommen gewöhnlich als Lösungen in Alkohol oder in Mischungen von Alkohol und Kohlenwasserstoffen in

---

[1]) Bull. Americ. ceram. Soc. **14**, 259 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2186 (1936). — [2]) Soil Sci. **41**, 443 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 981 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 647 (1937). — [4]) Journ. agric. S i. **25**, 326 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 416 (1936). — [5]) Angew. Chem. **50**, 630 (1937). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 332 (1940)

den Handel. Zur Untersuchung bestimmt man den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und errechnet daraus den Harnstoffgehalt des Harzes; die Aldehyd- und Alkoholreste bestimmt man als Gruppen und rechnet sie auf Formaldehyd und Butanol um. Der Verfasser benutzt zur Stickstoffbestimmung die Arbeitsweise von J. W. Gunning[1]), bei der zur rascheren Zersetzung des Materials der konz. Schwefelsäure kleine Mengen Kupfer und Kaliumsulfat zugesetzt werden. — Die Formaldehydbestimmung erfolgt durch Zersetzen des Harzes mit Phosphorsäure und Abdestillieren des freigewordenen Formaldehyds in alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, die jedes Molekül Formaldehyd zu 1 Molekül Ameisensäure oxydiert, worauf man den Alkaliüberschuß zurücktitriert. Zur Destillation bedient man sich eines 125 *ccm*-Destillationskölbchens nach Engler. Der Vorstoß des Liebigkühlers hat eine senkrecht abwärts gerichtete Verlängerung, ein Rohr von 8 *mm*∅, das bis fast auf den Boden des vorgelegten Erlenmeyerkolbens reicht. Der Erlenmeyerkolben hat einen doppelt durchbohrten Verschlußstopfen; durch die eine Bohrung ist das erwähnte Rohr des Vorstoßes geführt, die andere Bohrung trägt ein kurz unter dem Stopfen endigendes kurzes Luftrohr. — Man wägt 1 *g* des Harzes ab, bringt es mit Siedesteinchen aus Schamotte in das Destillationskölbchen, verschließt den Kolben mit einem Stopfen, der einen Tropftrichter und ein Thermometer enthält, gibt genau 50,0 *ccm* 0,5 n-Natronlauge aus einer Bürette und 60 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd mit einer Pipette in die Erlenmeyervorlage und schließt diese an den Liebigkühler an. Dann gibt man etwa 25 *ccm* 85%ige Orthophosphorsäure und 25 *ccm* destilliertes Wasser durch den Tropftrichter in das Siedekölbchen und erhitzt dieses sorgfältig auf den Siedepunkt (etwa 110° C), wobei sich das Harz rasch zersetzt und Formaldehyd, Wasser und Butanol anfangen, überzudestillieren. Während des Verlaufes der Destillation hält man das Volumen im Destillierkolben durch fortwährenden Zusatz von Wasser aus dem Tropftrichter konstant, so daß sich die Destillationstemperatur bei etwa 110° C hält. Man sammelt so 200 *ccm* Destillat. — Ist die Destillation beendet, so wäscht man Kühler und Vorstoß mit destilliertem Wasser sorgfältig aus, gibt dieses in die Vorlage, fügt ein Siedesteinchen hinzu, setzt auf die Vorlage einen Spiral-Rückflußkühler auf und kocht so ½ Stde., um kleine Mengen gebildeter Acetale zu zersetzen und den so frei werdenden Formaldehyd zu oxydieren. Man läßt dann die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen, wäscht den Rückflußkühler ebenfalls sorgfältig aus und titriert den Natronlaugenüberschuß mit 0,5 n-Salzsäure und Methylrot als Indikator zurück. Man führt einen Blindversuch mit einer Mischung von 50 *ccm* Normallauge und 60 *ccm* der 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung durch und erhält aus der Differenz der beiden Titrationen den dem Formaldehyd aus dem Harz entsprechenden Äquivalentwert. — Man hat einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten: Im Anfang muß vorsichtig angeheizt werden, da zuerst oft Schäumen eintritt. Für 1 *g* Harzmuster werden wenigstens 150, besser 200 *ccm* Destillat gesammelt. Trotz der Zersetzung durch das Kochen am

[1]) Diese Ztschrft. **28**, 188 (1889).

Rückflußkühler können Acetale, die sich durch das Zusammentreffen von Formaldehyd und Butanol bilden, die Formaldehydausbeute um 3—4% beeinträchtigen. Kohlendioxyd, das durch teilweise Hydrolyse des Harnstoffs frei wird, kann einen Titrierfehler verursachen, wenn man nicht Methylrot oder einen Indikator vom gleichen p_H-Endpunkt verwendet

Zur Butanolbestimmung bringt man 1,0 *g* des Harzmusters, 1 *g*. m-Phenylendiamin und ein Stückchen porösen Schamotteziegels in einen 500 *ccm*-Rundkolben, setzt 25 *ccm* destilliertes Wasser und 25 *ccm* 85%ige Phosphorsäure zu und schließt sofort an einen 30 *ccm* langen Spiralrückflußkühler an, der am oberen Ende einen Dampffänger hat (Abb. 66). Man erhitzt die Mischung auf kochendem Wasserbad 1 Stde. lang am Rückflußkühler, kühlt dann auf Zimmertemperatur ab, spült Dampffänger und Kühler sorgfältig in den Kolben ab, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 300 *ccm* und schließt den Kolben mittels Übergangsrohres an einen schräg abwärts gerichteten Liebigkühler an. Der Vorstoß am unteren Kühlerende hat auch hier eine senkrechte angeschmolzene Rohrverlängerung bis auf den Boden eines Kjeldahlkolbens, der wenige Kubikzentimeter destilliertes Wasser enthält und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Eine Bohrung dient für den Vorstoßansatz, die andere für ein kurz unter dem Stopfen endigendes Luftröhrchen. — Man erhitzt langsam zum Kochen und sammelt 200 *ccm* Destillat (verdünntes Butanol). Nach beendeter Destillation spült man Kühler und Vorstoß sorgfältig in die Kjeldahlvorlage ab, gibt ein Stückchen poröser Schamotte hinzu und verbindet den Kjeldahlkolben mit einem Spiralrückflußkühler mit einem Stopfen, der noch einen Tropftrichter trägt. Das Oberteil des Spiralrückflußkühlers trägt auch wieder einen Dampffänger. Man gibt etwa 100 *ccm* Dichromatoxydationsmischung durch den Tropftrichter zu der Lösung in den Kjeldahlkolben. Die Oxydationsmischung wird durch Lösen von 100 *g* Kaliumdichromat in 900 *ccm* destillierten Wassers und Zugabe von 100 *ccm* konz. Schwefelsäure hergestellt. Man erhitzt jetzt den Kjeldahlkolben auf dem Wasserbad, indem man das Bad in ½ Stde. auf den Siedepunkt bringt und es noch weitere ¾ Stdn. darauf beläßt. Dann kühlt man die Lösung auf Zimmertemperatur ab und wäscht den Kühler aus. Man versieht nun den Kjeldahlkolben mit einem Stopfen, der einen Tropftrichter und ein Übergangsrohr zum schräg abwärts gerichteten Liebigkühler mit Vorstoß und eine Vorlage mit Luftrohr in der gleichen Weise trägt, wie sie bei der oben beschriebenen Formaldehydbestimmung vorhanden war. Das senkrechte Ende des Vorstoßes taucht wieder in wenige Kubikzentimeter destillierten Wassers ein. Bei Beginn der Destillation wird die Lösung auf etwa 400 *ccm* eingeengt, das Volumen aber dann durch beständiges Zulaufenlassen von destilliertem Wasser durch den Tropftrichter konstant gehalten, bis man 850—900 *ccm*

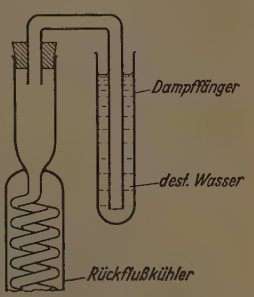


Abb. 66.

Destillat gesammelt hat. Man wäscht den Kühler und Vorstoß sorgfältig in einen Erlenmeyerkolben aus und titriert die destillierten Fettsäuren mit 0,5 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Im Destillat vorhandenes Kohlendioxyd verursacht einen Fehler im Titrieren, der durch eine Bestimmung des anwesenden Carbonats berichtigt wird. Diese Bestimmung führt man wie folgt aus: Man gibt überschüssige 0,5 n-Natronlauge zum titrierten Destillat, fällt mit Bariumchlorid aus, filtriert den Niederschlag in einem Goochtiegel ab, wäscht ihn aus, löst ihn in überschüssiger 0,5 n-Salzsäure, kocht das Kohlendioxyd weg und titriert die überschüssige Salzsäure zurück. Die Vorschrift ist genau einzuhalten, da bei zu wenig Destillat und bei Weglassen der Kohlendioxydkorrektur grobe Fehler entstehen. Man kann bei Kontrollversuchen mit 1% Genauigkeit rechnen.

K Fresenius.

Zur Bestimmung von Bor in Pflanzenmaterial gibt L. V. Wilcox[1]) eine elektrometrische Titriermethode an. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß eine 0,7 n-Kalomel- und eine Chinhydronelektrode bei einem p_H-Wert von etwa 7 zu einem Nullpunkt kommen. *Reagenzien:* n-Bleinitratlösung; Natriumbicarbonat, gepulvert; Calciumoxyd, fein gepulvert; Chinhydron, Analysenqualität, frei von Schwermetallen; Bromthymolblauindikatorlösung, 1%ig; Salzsäure, 6 n, 2 n und 0,02 n; Natronlauge, 0,5 n, carbonatfrei; 0,0231 n, carbonatfrei (1 *ccm* entspricht 0,25 *mg* Bor); Borsäurelösung: Man löst 0,5716 *g* analysenreine trockene Borsäure (H_3BO_3) in kohlendioxydfreiem destillierten Wasser und verdünnt auf 1 *l*. 1 *ccm* = 0,1 *mg* Bor. Die Lösung dient zum Einstellen der 0,0231 n-Natronlauge; Mannit, neutral. Die Blindtitration von 5 *g* Mannit soll nicht 0,1 *ccm* der 0,0231 n-Natronlauge überschreiten. — *Apparatur:* Der Verfasser läßt die Wahl unter drei Formen von Apparaten, von denen jede befriedigende Ergebnisse liefert. Die erste erfordert die einfachste Ausrüstung, die nachstehend aufgeführt wird. *Galvanometer:* Empfindlichkeit 0,025 Mikroampère je Teilstrich der Skala. *Chinhydronelektrode:* Ein Stück Platindraht von 7,5 *cm* Länge mit passendem Kontakt über der Oberfläche der Lösung ist einer in Glas eingeschmolzenen und mit Quecksilber angeschlossenen Platinelektrode vorzuziehen, bei der kleine Sprünge im Glas entstehen und falsche Ergebnisse hervorrufen können. *Kalomelelektrode:* 0,7 n bezüglich Kaliumchlorid. Bei der Borbestimmung in natürlichen Wässern[2]) wird eine Silber-Silberchloridelektrode empfohlen; diese kann an Stelle der hier beschriebenen 0,7 n-Kalomelelektrode benutzt werden. Ferner werden benötigt: ein Motorrührer; ein einpoliger einarmiger Schalter, der die Elektroden mit dem Galvanometer verbindet; ein Nebenschluß zum Schutz des Galvanometers ist erwünscht, aber nicht wesentlich. Der zweite Apparat ist ein einfaches Potentiometer (Abb. 67, S. 463). Zu den oben angeführten Teilen sind weiter erforderlich: Widerstandsdraht von 1500 Ω, eine 1,5 Volt-Trockenzelle und eine Kalomelelektrode, 0,1 n in bezug auf Kaliumchlorid, die für die oben beschriebene 0,7 n-Elektrode eingesetzt ist. Der dritte Apparat benutzt entweder ein

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 341 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 282 (1932).

Potentiometer oder einen „p_H-Messer" als Indikatorvorrichtung. Folgende Elektrodenpaare wurden als befriedigend festgestellt: Chinhydronelektrode und 0,1 n-Kalomelelektrode; Chinhydronelektrode und gesättigte Kalomelelektrode; Glaselektrode und gesättigte Kalomelelektrode.— *Verfahren:* Zur Herstellung des Musters entfernt man alles Fremde vom grünen Pflanzenmaterial, vermeidet aber übermäßiges Waschen, trocknet bei 70° C, mahlt, trocknet abermals zu konstantem Gewicht und bewahrt die Proben in dicht verstopften Flaschen auf. Will man die Ergebnisse auf das grüne Pflanzenmaterial beziehen, so hat man das Material vor und nach dem Trocknen zu wägen. Je nach Borgehalt nimmt man 5—25 *g* Material, doch soll nicht mehr als eine 2 *mg* elementaren Bors entsprechende Menge in der titrierten Lösung enthalten sein. Für jedes Gramm des Musters gibt man 0,1 *g* Calciumoxyd zu und mischt gut auf Glanzpapier, darauf bringt man die Probe in einen Porzellantiegel oder eine Platinschale, glüht so vollständig wie möglich in einer Muffel bei dunkler Rotglut, kühlt ab und feuchtet mit Wasser an, bedeckt mit einem Uhrglas, setzt 15—20 *ccm* 6 n-Salzsäure hinzu, wodurch die Lösung stark sauer werden soll, und erwärmt ½ Stde. lang auf einem Dampfbad. Man kühlt dann ab, bringt in ein Becherglas, setzt n-Bleinitratlösung zu, und zwar 1 *ccm* für jedes Gramm Pflanzenmaterial im Muster, um das Phosphat aus der Lösung herauszuschaffen, gibt Natriumhydrogencarbonat grammweise hinzu, bis sich ein Niederschlag bildet, erwärmt auf dem Dampfbad und fährt mit dem Zusatz von Natriumhydrogencarbonat fort, bis die Lösung gegen Bromthymolblau neutral wird; die Farbe soll blaugrün werden und der p_H-Wert annähernd 7,0. Man füllt dann zu 250 *ccm* auf, mischt sorgfältig, filtriert durch ein trockenes Filter und nimmt einen aliquoten Teil zur elektrometrischen Titration. Um vor der Titration das Kohlendioxyd auszutreiben, säuert man mit 6 n-Salzsäure an und erhitzt zum Kochen, wobei man zuerst vorsichtig, dann kräftig umrührt, nimmt nun von der Flamme, macht mit 0,5 n-Natronlauge alkalisch, säuert mit 2 n-Salzsäure an und gibt 5—10 Tropfen im Überschuß hinzu. Jetzt füllt man zu etwa 300 *ccm* auf, erhitzt wieder zum Kochen und rührt um, doch kocht man nur wenige Minuten, kühlt ab und bestimmt das Bor durch elektrometrische Titration wie folgt: Bei geöffnetem Schalter führt man die Elektroden und den Rührer in die Lösung hinein, läßt den Rührer laufen und gibt carbonatfreie 0,5 n-Natronlauge bis zu annähernder Neutralität zu, was man am Bromphenolblauindikator erkennt, gibt dann etwa 0,2 *g* Chinhydron zu, schließt den Schalter, wobei das Galvanometer annähernd Gleichgewicht zeigt. Schwingt es nach rechts, so zeigt es Alkaliüberschuß

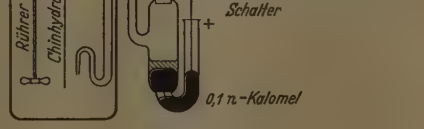


Abb. 67.

an, nach links Säureüberschuß. Man stellt dann entweder mit 0,0231 n-Natronlauge oder mit 0,03 n-Salzsäure ein; das Galvanometer soll stillstehen oder höchstens einen langsamen Gang zeigen. Dies ist der Anfangspunkt der Titration. Man gibt nun 5 *g* ($\pm$ 0,1 *g*) Mannit hinzu. Ist Borsäure anwesend, so wird der Indikator nach der Farbe der Säure wechseln und das Galvanometer nach links schwingen. Man gibt dann n-Natronlauge zu, bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist. Das ist dann der Endpunkt. Die Bürette muß so genau sein, daß das Volumen des Alkalis auf 0,01 *ccm* geschätzt werden kann. Man macht einen Blindversuch, indem man borfreies organisches Material, etwa aschefreies Filtrierpapier, an Stelle des Pflanzenmaterials verwendet und gleichermaßen verfährt. Bei den Versuchen des Verfassers verbrauchten die Blindversuche 0,14 bis 0,17 *ccm* 0,0231 n-Natronlauge. Den Wert der n-Natronlauge gegen Bor stellt man durch Titration eines aliquoten Teiles der Borsäurelösung fest und errechnet das Ergebnis als Milligramm Bor je Kilogramm trockenen Pflanzenmaterials. Es ist zu beachten, daß viele Gläser, besonders Pyrexglas, an gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung beim Erhitzen auf dem Dampfbad beträchtliche Bormengen abgeben, worüber eine Tabelle im Original einzusehen ist. Der Verfasser bemerkt ferner, daß bei der Veraschung des Pflanzenmaterials ohne Calciumoxydzusatz Verluste bis zu 16% entstehen können und ebenso, daß man fettige Substanzen, wie z. B. Sonnenblumensamen, vor der Veraschung durch geeignete Lösungsmittel (Äther oder Benzol) zu entfetten hat, weil sonst nach A. S. Dodd[1]) trotz der Anwesenheit von Alkali Verluste an Bor entstehen. — Man kann mit der Methode Bor in Mengen von 50 *mg* je Kilogramm trockenen Pflanzenmaterials bestimmen. K. Fresenius.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 74 (1931).

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Bestimmung von Eisen in flüssigen Nährmitteln (H. L. Roberts, C. L. Beardsley und L. V. Taylor jun.) 434

Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A (R. B. French) . . 436

Destillationsapparat für Fette und Öle (S. B. Detwiler und K. S. Markley) 436

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Bodenkunde (F. Alten und E. Knippenberg. L. Jendrassik und E. Falcsik-Szabó. E. A. Mitscherlich und H. Beutelspacher. F. L. Ashton. V. Subrahmanyan. B. T. Mulwani und A. G. Pollard. H. Schorstein. M. Whitney, F. D. Gardner, L. B. Briggs und T. H. Means. J. König, J. Hasenbäumer und H. Meyering. R. O. E. Davis. R. O. E. Davis und H. Bryan. G. Jander und O. Pfundt. J. Fialkow und A. Galperina. J. W. Bobko und T. W. Matwejewa. G. Bertrand und H. Agulhon. J. C. Higgins und A. G. Pollard. F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg. H. Engel. R. Herrmann und Fr. Sindlinger. Sch. R. Zinzadze. G. Hager und W. Stollenwerk. L. Schmitt. F. W. Müller. O. Hoffmann. F. Giesecke, G. Michael und L. Schulte. F. Alten und H. Loofmann. P. Vageler und F. Alten. H. Wiessmann und W. Lehmann. S. Goy. J. W. Peiwe. L. Gisiger. L. E. Horat und O. W. Ford. K. A. Bondorff. Krauß. H. Jenny. A. Němec. P. Köttgen. W. T. Mc George. R. Anderson Fisher und R. P. Thomas. R. Thun. C. Vasiliadis. D. Leroux. F. Kertscher. A. Stöckli. W. G. Sackett und Laura C. Stewart. H. Niklas und M. Miller. I. Mautner. L. D. Haigh. A. Kawe. N. J. Gunar und J. L. Doroschenko. A. S. Korshujew. G. Gassner und G. Goeze. W. Scheele. K. Simon. W. Scheele und Leonore Steinke. L. Pozdena. A. Hock. V. M. Bajdalakow. A. Walkley. J. M. Mowssissjan. A. N. Puri. S. Goy und O. Roos. O. Roos. H. Segeberg. O. Wehrmann. H. L. Dean und R. H. Walker. F. K. Hartmann und F. O. W. Meyer. J. H. Hellmers und R. Köhler. R. Loebe, R. Köhler und A. Abel. E. Alcaraz Mira. G. J. Bouyoucos. A. Volz. W. S. Rogers. F. Sekera) 437

Chemische Untersuchung von Harnstoffharzen (J. J. Levenson) (mit 1 Abbildung) 459

Bestimmung von Bor in Pflanzenmaterial (L. V. Wilcox) (mit 1 Abbildung) 462

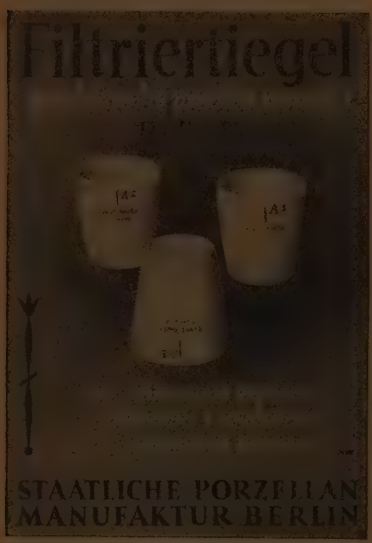
Redaktion geschlossen am 15. Oktober 1941.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Kühnel Hagen, S., Über die Bestimmung von Borsäure neben Essigsäure (eingel. 23. 8. 41).

Krügel, C., Dreyspring, C. und **Lotthammer, R.,** Beitrag zum Borproblem (eingel. 29. 9. 41).

Enning, W., Nachweis von Blei in Kraftstoffen (eingel. 13. 10. 41).



Bücher Chemie und Technik alt und neu Ankauf - Verkauf

Sonder-Kataloge gratis! **Hugo Blanck**

Chemische u. technische Buchhandlung

Berlin-Charlottenburg 2 Knesebeckstraße 94 Telefon 315833

Neuere Anschauungen der organischen Chemie

Von

Dr. **Eugen Müller**

Dozent am Chemischen Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität Jena

(Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Hellmut Bredereck-Leipzig und Eugen Müller-Jena, Band I.)

Mit 40 Abbildungen. X, 391 Seiten. 1940. RM 27.—; in Ganzleinen geb. RM 28.80

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Die quantitative organische Mikroanalyse

Von **Fritz Pregl.** Vierte, neubearbeitete und erweiterte Auflage von Dr. **Hubert Roth,** Assistent am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg. Mit 72 Abbildungen. XIII, 328 Seiten. 1935. RM 24.—; in Ganzleinen geb. RM 26.—

Pregls bahnbrechende Arbeiten über die organische Mikroanalyse, deren Gründer er ist, und die als der größte Fortschritt auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse seit Liebigs Zeiten bezeichnet wird, sind in dieser Monographie 1917 zum ersten Male herausgegeben worden. Die in den Kursen von Pregl und seinen Mitarbeitern gesammelten Erfahrungen und Beobachtungen sowie die von seinen Schülern in anderen wissenschaftlichen Instituten und Industrie-Laboratorien angewandte Arbeitsweise von Pregl führte zur Ausgestaltung neuer Methoden, die in den einzelnen Neuauflagen angeführt sind. — In die vorliegende, vierte Auflage sind die nach Pregls Tode 1930 neu hinzugekommenen Arbeiten, die nach der Preglschen Grundschule in den letzten Jahren ausgearbeitet wurden, aufgenommen worden. Um diese von Pregls eigenen Arbeiten zu unterscheiden, wurden sie unter dem Namen ihres Autors aufgenommen.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.

Namen- und Sachverzeichnis.

zum 122. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abe, Y. Mikrobestimmung der Gallensäuren 150.

Abel, A. siehe Loebe, R.

Abel, E. Bestimmung von Peroxydasen 13.

Abrahamson, E. M. Bestimmung von Cholesterin 239.

Agulhon, H. siehe Bertrand, G.

Alcarez Mira, E. Schnellbestimmung der Zusammensetzung von Böden 458.

Alfa, J. Extraktbestimmung im Wein 306. — Gehalt des Weines an Nichtzuckerstoffen 311.

Alten, F. siehe Vageler, P.

Alten, F. und Knippenberg, E. Bestimmung kleinster Mengen Nitrit in 50 *ccm* Lösung aus pflanzlicher Substanz 437.

Alten, F. und Loofmann, H. Bestimmung der verfügbaren Nährstoffmengen im Boden nach Neubauer 446.

Alten, F., Wandrowsky, B. und Knippenberg, E. Bestimmung von Ammoniak in frischen Pflanzen 441. — Kohlenstoffbestimmung im Humus 455.

Anger, V. siehe v. Christiani, A.

D'Ans, J. siehe Smith-D'Ans.

Antola, M. P. siehe Gaudy, F.

Ara, A. siehe Guzmán, J.

Aronovsky, S. I. siehe Reid, J. D.

Ashton, F. L. Bedingungen des Aufschlusses für die Kjeldahlverbrennung bei der Untersuchung von Gras- und Bodenproben 439.

Asimowa, Z. siehe Eidermann, M.

Asmus, E. Über die Adsorption von Eisen-Phenanthrolin und Eisen-Dipyridyl an Filtern 81.

Atack, F. W. siehe Knecht, E.

Avrin, I. siehe Williams, H. H.

Axt, M. Titration von Uran 293.

Ayres, G. H. und Vienneau, E. M. Beständigkeit von Titanperoxydlösungen 66.

Babko, A. K. Potentiometrische Bestimmung von Wolfram 356.

Bach, A. und Chodat, R. Untersuchung von Peroxydasen 12.

Bach, A. und Tscherniack, J. Untersuchung von Peroxydasen 12, 20.

Bachman, J. Schaulinien in ternären Flüssigkeitssystemen 213.

Bässler, K. und Trauth, Fr. Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt 310.

Bailey, A. J. Loslösen anhaftender Gummistopfen 210. — Mikrofiltertiegel 364.

Bajdalakow, V. M. Humusbestimmung im Boden 454.

Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen IX 289.

Banga, J. und Phillippot, E. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.

Banga, J. und Szent Györgyi, A. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.

Barber, H. H. Apparate zur qualitativen Halbmikroanalyse 211.

Bauer, K. H. Die Lehrapotheke. 4. Band: W. Brandrup, Galenische Pharmazie 314, 315 [L].

Baxley, W. H. siehe Mac Nevin, W. M.

Bayer, F. Gasanalyse. 2. Aufl. Die chemische Analyse 39. 131 [L].

Beamish, F. E. und Russell, J. J. Analyse der Platinmetalle 374.

Beamish, F. E. und Scott, M. Analyse von Platinmetall enthaltenden Kupellationsperlen 374.

Beardsley, C. L. siehe Roberts, H. L.
Beckel, A. C. und Sharp, A. G. Fortlaufende Beobachtung der Gewichtsveränderungen bei Ofentemperaturen 237.
Beeson, K. C. siehe Ross, W. H.
Bell, R. K. siehe Scherrer, J. A.
Bent, H. E. und Keevil, N. B. Potentialmessung zur Ermittlung der freien Energie bei der Addition von Natrium an organische Verbindungen 360.
Berl, E. und Koerber, W. Gasvolumetrische Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff in aliphatischen und cyclischen Verbindungen 140.
Bernstein, S. S. siehe Williams, H. H.
Bertrand, G. und Agulhon, H. Bestimmung von Bor 441.
Beutelspacher, H. siehe Mitscherlich, E. A.
Biltz, W. und Mecklenburg, W. Fällung von Zirkon mit Phosphat 1.
Birnbaum, N. siehe Edmonds, S. M.
Biró, K. siehe Kocsis, E. A.
Bischoff, Elisabeth. Analyse des Weines 307.
Blade, E. Wägefehler, die bei Temperaturdifferenzen entstehen 423.
Blagonravova, A. A. siehe Pamfilov, A. V.
Bloomquist, C. R. und Clark, A. Herstellung von mikroskopischen Glaskugeln 210.
Bloor, W. R. Untersuchung von Lipiden 153.
Bobko, J. W. und Matwejewa, T. W. Bestimmung von Bor in Böden und Pflanzen 441.
Boddaert, R. J. siehe Fischer, Arthur.
Bode, H. und Ludwig, H. Chemisches Praktikum für Mediziner. 4. Aufl. 419 (L).
Bögel, G. siehe Kröner, W.
Böhm, E. siehe Sabalitschka, Th.
de Boer, F. Die spektralanalytische Untersuchung des Silbers. Bestimmung von Gold, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei und Zink in Silber 56. — Einfluß des Gehaltes auf die Intensität der Spektrallinien im Funken 58.
Boldt, W. Titration der p-Oxybenzoesäureester 405.
Bolin, I. siehe v. Euler, H.
Bondorff, K. A. Bestimmung des Kalibedürfnisses von Böden 447.
Bosson, Ghislaine. Bestimmung von Peroxydasen 13.
Bouyoucos, G. J. Korngrößenbestimmung in Böden 459. — Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit im Boden 459.
Bowman, J. R. Mikroviscosimeter für Probemengen unter 0,1 *g* 362.
Brancker, A. V., Hunter, T. G. und Nash, A. W. Die Schaulinien in Zweiflüssigkeitsphasensystemen 66.
Brandrup, W. Galenische Pharmazie 314 (L).
Bremond, E. Verteilung der ionisierbaren Stoffe im Wein 307.
Briau, A. siehe Terlet, H.
Briggs, L. B. siehe Whitney, M.
Brill, R. Röntgenmethode zur Untersuchung der Verknüpfung der Ionen anorganischer Verbindungen in Düngemitteln 235.
Brintzinger, H. und Hesse, B. Zur Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 241.
Brüning, K., Meier, K. und Wirtz, H. Reingewinnung der Erdsäuren aus Ferrotantalniob 89.
Bryan, H. siehe Davis, R. O. E.
Buckler, E. J. siehe Newton, A.
Burk, R. E. siehe Selker, M. L.
Burriel, F. siehe del Campo, A.

Calingaert, G. Wasserfester Laboratoriumsrührer 211.
del Campo, A., Burriel, F. und Escolar, L. G. Photoelektrische Fällungstitrationen 264.
Cartiaux, J. siehe Meurice, R.
Castaing siehe Martin, R.
Castiglioni, A. Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure 28.
Cattelain, E. und Couchet, G. Vergleichsweise potentiometrische Titration von Fumar-, Malein- und Bernsteinsäure 360.
Cayard, Marcelle siehe Fischer, J.
Cernatesco, R. und Vascautanu, Elisabeth. Darstellung von reinem Co_3O_4 241.

Chakraborty, R. und Guha, B. C. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.
Chelle, Dubaquié und Turbet. Toxikologische Untersuchungen über die Blauschönung des Weines 309.
Chelle, Dubaquié und Vitte. Vorkommen von Aceton und seine Bestimmung in Weinalkoholen 303.
Chemical Department of the South Metropolitan Gas Company. Bestimmung kleiner Konzentrationen von Kohlenmonoxyd 421.
Chen, G. Mikrobestimmung von Natrium mit Uranyl-Zinkacetat und Titration von Uran mit Cadmium als Reduktionsmittel 379.
Chernoff, L. H. Bestimmung von Indol 228.
Chodat, R. siehe Bach, A.
Chopra, R. N. und Roy, A. C. Bestimmung von Cerebrosiden 157.
v. Christiani, A. und Anger, V. Nachweis von Ergosterin 151.
Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.
Cimerman, Ch. und Wenger, P. Mikrobestimmung und -trennung von Zink mit o-Oxychinolin 216. — Abscheidung von Zink mit o-Oxychinolin in Gegenwart anderer Elemente 218. — Mikrotrennung von Zink und Mangan bzw. Zink und Wismut 220.
Clair, E. siehe Colombier, L.
Clark, A. siehe Bloomquist, C. R.
Cloke, J. B. Vorlage für Vakuumdestillation 423.
Colombier, L. und Clair, E. Bestimmung des Alkoholgehaltes von Wein 303.
Comittee on Nomenclature, Spelling and Pronouncing of the American Chemical Society. „Microgram" und „Millimicrogram" 423.
Commission technique permanente de la Répression des Fraudes. Untersuchung von Düngemitteln 230.
Contzen, J. siehe Popp, M.
Corbaz, A. siehe Wenger, P.
Costeanu, N. D. Mikronachweis und -bestimmung von Blei 224. — Mikronachweis und -bestimmung von Quecksilber 224, 297.
Costeanu, Rodica N. Bestimmung von Magnesium 293.
Couchet, G. siehe Cattelain, E.
Crowell, W. R., Silver, S. H. und Spiker, A. L. Titration von Kupfer mit Jodid 433.
Csokán, P. und Tóth, Katharine. Refraktometrische Bestimmung von Kobalt II-salzen 279.
Cunningham, Th. R. Trennung von Tantal und Niob 88.
Cuny, L. Bestimmung der Gallensäuren 149.
v. Czyhlarz, E. und v. Fürth, O. Bestimmung von Peroxydasen 13.
Datta, R. G. B. und Doctor, N. S. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.
Davis, R. O. E. Konduktometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Begleitsubstanzen 440.
Davis, R. O. E. und Bryan, H. Konduktometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Begleitsubstanzen 440.
Dawson, J. W. und Dehn, W. M. Heißfiltrationen und Krystallisationen 424.
Dean, H. L. und Walker, R. H. p_H-Bestimmung in Böden 458.
Dehn, W. M. siehe Dawson, J. W.
Deinum, H. W. Spektralanalytische Untersuchungen 57.
Deischer, C. K. und Mc Nabb, W. M. Jodometrische Bestimmung des Silbers 373.
Delaville, M. und Olive, Marie. Mikrobestimmung von Magnesium in reinen Lösungen und im Blutserum 381.
Deleano, N. T. Untersuchung von Peroxydasen 12.
Delépine, M. Über die Auflösung von Platin in Schwefelsäure 401.
Denissow, Je. I. Potentiometrische Bestimmung von Caroscher Säure, Wasserstoffperoxyd und Perschwefelsäure 292.
Detwiler, S. B. und Markley, K. S. Destillationsapparat für die Untersuchung pflanzlicher und tierischer Fette und Öle 436.
Dey, B. B., Rengachari, S. und Sitharaman, M. V. Potentiometrische Bestimmung der Wirksamkeit von Peroxydasen 357.

Dey, B. B. und Sitharaman, M. V. Oxydation von Hydrochinon durch Peroxydase 357.

Diemair, W. und Häusser, H. Zur Kenntnis der Peroxydasen. 1. Ein neues colorimetrisches Bestimmungsverfahren mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol und l-Ascorbinsäure im Pulfrich-Photometer 12. — Zur Kenntnis der Peroxydasen. 2. Über das Vorkommen von Peroxydasen in pflanzlichen und tierischen Stoffen 173.

Dietrich, K. R. siehe Sabalitschka, Th.

van Dijk, C. P. siehe Reith, J. F.

Diller, H. Bestimmung von Vitamin B_1 315.

Dittmer, K. H. und Gustavson, R. G. Bestimmung der Äquivalentgewichte von Salzen organischer Säuren 229.

Doctor, N. S. siehe Datta, R. G. B.

Doisy, E. A. siehe Levy, M.

Donau, J. siehe Hecht, F.

Doroschenko, J. L. siehe Gunar, N. J.

Drekter, I. J. siehe Sobel, A. E.

Dresler, A. siehe Richter, M. Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart 419 [L].

Dubaquié siehe Chelle.

Duke, F. R. und Smith, G. Frederick. Schnellnachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe 79.

Edmonds, S. M. siehe Walden, G. H.

Edmonds, S. M. und Birnbaum, N. Mikro-Eisenbestimmung mit dem Silberreduktor 215.

Efron, I. Titration von p-Oxybenzoesäure 406.

Ehrström, R. Schätzung der Fette in Faeces 152.

Eichler, O. Mikroskopische Untersuchung von Verbandwatte 315.

Eidermann, M. und Asimowa, Z. Titrimetrische Bestimmung von Amidochlorquecksilber in Emulsionscreme 316.

Elek, A. und Harte, R. A. Maßanalytische Jodbestimmung unter Verwendung der Mikrobombe 383.

Ellis, G. H. Mikrobestimmung von Calcium 380.

Ellis, G. und Maynard, L. A. Bestimmung von Cerebrosiden 157.

Engel, H. Bestimmung von Ammoniak in Pflanzen 441. — Siehe auch Grimmer, W.

Engelbergh, H. siehe Rappaport, F.

Enning, W. Gewichtsanalytische Bestimmung von Blei in regeneriertem bzw. benutztem Flugmotorenöl oder Autoöl 334.

Epstein, Emil. Über den Tesaurismus 159.

Erdheim, E. Bestimmung von Calcium in Thomasmehl 236.

Erickson, B. N. siehe Williams, H. H.

Escolar, L. G. siehe del Campo, A.

v. Euler, H. und Bolin, I. Untersuchung von Peroxydasen 12.

Evers, M. M. H. Jodometrische Titration von Natriumphenylpyrazolonaminomethansulfonat (Melubrin) 316.

Exner, F. F. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.

Fabian, F. Hahnloses Mikroscheidegerät zur Trennung flüssiger Phasen 363.

Falcsik-Szabó, E. siehe Jendrassik, L.

Fatome, M. Bestimmung von Glycerin im Wein 306.

v. Fellenberg, Th. Vorkommen von Oxymethylfurfurol im Wein 143.

Ferré, L. und Michel, A. Chemischer Mechanismus des weißen Bruchs von Weinen 309.

Ferrey, G. J. W. Jodometrische Bestimmung von Theophyllin 113.

Feulgen, R. und Imhäuser, K. Bestimmung von Plasmal 159.

Fialkow, J. und Galperina, A. Bestimmung von Chlor in Bodenauszügen 441.

Finkelstein, D. N. Nephelometrische Bestimmung von Kupfer mit Salicylaldoxim 225.

Fischer, Arthur. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.

Fischer, Arthur und Boddaert, R. J. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.

Fischer, J. und Cayard, Marcelle. Über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Nickel im Silber 254.

Fisher, R. Anderson und Thomas, R. P. Trennung der verschiedenen Phosphatformen im Boden 448.
Florkin, M. siehe Kuhn, R.
Foering, Louise siehe Owen, B. B.
Ford, O. W. siehe Horat, L. E.
Frazier, W. H. siehe Valaer, P.
French, R. B. Bestimmung von Vitamin A mit dem photoelektrischen Colorimeter 436.
del Fresno, C. und Valdés, L. Potentiometrische Titration von Chlor- oder Bromwasser mit Thiosulfat 292.
Fröhlich, K. W. Bedeutung des Kornwachstums beim Werkstoff Silber 254.
Fuchs, K. Mikroelektrolytische Bestimmung von Gold 370.
v. Fürth, O. siehe v. Czyhlarz, E.
Fuhrmann, F. Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen 210]L].

Galperina, A. siehe Fialkow, J.
Gardner, F. D. siehe Whitney, M.
Gas Light & Coke Company und Gooderham, W. J. Quantitative Analyse von Gasgemischen 422.
Gassner, F. X. Apparat zur Bestimmung von Jod 212.
Gassner, G. und Goeze, G. Bestimmung des aufnehmbaren Bodenstickstoffs 451.
Gaudy, F. und Antola, M. P. Halbmikro-Schnellbestimmung von Arsenverbindungen durch Colorimetrie 226.
Genevois, L. Nachweis von Flavin in Weißweinen 308.
Mc George, W. T. Elektrodialytische Bestimmung des verwertbaren Phosphates in Kalkböden 448.
Getz, C. A. siehe Smith, G. Frederick.
Giesecke, F., Michael, G. und Schulte, L. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung nach dem Neubauer-Verfahren 446.
Gilchrist, R. Quantitative Analyse von Zahngoldlegierungen 67.
Ginsberg, H. Leichtmetallanalyse 431 [L].
Gisiger, L. Bestimmung des adsorptiv gebundenen Kalis im Boden 447. — p_H-Bestimmung in Böden 457.
Glaze, F. W. Berechnung von Blindversuchen beim Titrieren 64.
Goeze, G. siehe Gassner, G.
Gooderham, W. J. siehe Gas Light & Coke Company.
Goodhue, L. D. Photoelektrische Fällungstitrationen 264.
Gotô, H. Bestimmung von Kobalt mit Anthranilsäure 298.
Goto, R. Photoelektrische Fällungstitrationen 264.
Goy, S. Spektralphotometrische Kalibestimmung im Boden 446.
Goy, S. und Roos, O. Bestimmung des Kalkbedarfs in Böden 457.
Grau, C. A. und Oliva, V. Lipoide und Lipide bei Tesaurismosis 159.
Griffin, D. B. siehe Hall, R. T.
Grimmer, W. und Engel, H. Bestimmung von Peroxydasen 13.
Grimmer, W. und Kleinau, W. Bestimmung von Peroxydasen 13.
Grimmer, W. und Teitelbaum, M. Bestimmung von Peroxydasen 13.
v. Grosse, A., Rosenbaum, E. J. und Jacobson, H. F. Identifizierung von Paraffinen 79.
Grote, Fr. Kritische Untersuchung der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren 395.
Grünberg, H. Bestimmung der Plasmalogene 158.
Guha, B. C. siehe Chakraborty, R.
Gunar, N. J. und Doroschenko, J. L. Quantitative Beziehungen im Kationenaustausch bei Böden 450.
Gustavson, R. G. siehe Dittmer, K. H.
Guzmán, J. und Ara, A. Bezugselektrode in der Potentiometrie 291.
Gyemant, A. Bestimmung des elektrokinetischen Potentials des Bariumsulfats 272.

Hackl, O. Die Empfindlichkeit der Zirkonfällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure 1.
Hämmerle, W. siehe Mohler, H.
Häusser, H. siehe Diemair, W.
Hager, G. und Stollenwerk, W. Colorimetrische Bestimmung von Neubauer-Phosphorsäure 445.
Haigh, L. D. Verwertbarkeit des Kaliums in wasserunlöslichen Rückständen von Mischdüngern 450.
Hall, R. T., Holcomb, J. H. und Griffin, D. B. Trennung und Bestimmung von Menthol-Isomeren 78.

Hallett, L. T. Apparatur zur Mikro-Halogenbestimmung durch Verbrennung 382.
Hammett, L. P. siehe Walden, G. H.
Hand, D. B. siehe Kuhn, R.
Harff, H. Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift 131 [L].
Hart, D. und Meyrowitz, R. Systematischer Nachweis von Rhodanid, Jodid, Bromid und Chlorid 424.
Harte, R. A. siehe Elek, A.
Hartmann, F. K. und Meyer, F. O. W. Einwirkung der Salzsäure auf den Boden 458.
Hasenbäumer, J. siehe König, J.
Hebler und Willecke. Korrosionsschutz ärztlicher Instrumente 315.
Hecht, B. P. und Parks, L. M. Titration von Cantharidin 315.
Hecht, F. Apparat zum Trocknen von Mikrogefäßen und Niederschlägen sowie zum Eindampfen von Flüssigkeiten 363.
Hecht, F. und Donau, J. Anorganische Mikrogewichtsanalyse 136 [L].
Hecht, F. und Korkisch, F. Mikrogravimetrische Bestimmung von Kobalt mit α-Nitroso-β-naphthol 301.
Heeres-Sanitätsinspektion. Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Heeres-Sanitätswesens 315 [L].
Hegemann, Fr. und Rost, Fr. Spektrographische Bestimmung des Goldes im Pyrit 369.
von der Heide, C. Berechnung der Zuckermenge bei der Verbesserung der Moste und Weine 309. — Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt 310.
von der Heide, C. und Zeisset, W. Extraktbestimmung im Wein 306.
Heiss, H. siehe Willstätter, R.
Hellmers, J. H. und Köhler, R. Bestimmung von Tonerde und Kieselsäuregel in Böden 458.
Herrmann, R. und Sindlinger, Fr. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure beim Neubauer-Verfahren 443.
Hertelendi, L. Über die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als $Blei^{IV}$-oxyd 30. — Elektrolytische Bleibestimmung 41, 52.
Hesse, B. siehe Brintzinger, H.
Hibbert, Eva siehe Knecht, E.
Higgins, J. C. und Pollard, A. G. Nachweis von Schwefelkohlenstoff 441.
Hirano, Sh. Photoelektrische Fällungstitrationen 264.
Hirsch, A. A. Drahtschneider für Glasröhren 210.
Hock, A. Colorimetrische Humuscharakterisierung 454.
Höppner, W. siehe Kröner, W.
Hoffmann, O. Colorimetrische Bestimmung von Neubauer-Phosphorsäure 445.
Holcomb, J. H. siehe Hall, R. T.
Hollard, A. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.
Holthöfer, H. und Juckenack, A. Lebensmittelgesetz. 2. Aufl. 302 [L].
Horat, L. E. und Ford, O. W. Spezial-Gasbrenner zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Kalibestimmung 447.
Howland, J. siehe Kramer, B.
Hückel, W. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 3. Aufl. 139 [L].
Huntenburg, W. Nachweis des Oxymethylfurfurols in Süßweinen 146. — Siehe auch Timmermann, E.
Hunter, T. G. siehe Brancker, A. V.

Iha, J. B. siehe Maheshwari, G. L.
Ilahi, I. siehe Singh, B.
Imhäuser, K. siehe Feulgen, R.
Ingold, Ch. K. und Mohrhenn, H. G. G. Berechnung von Molekulardimensionen aus elektrometrischen Titrationskurven 360.
Iolsson, L. M. und Strishewski, I. I. Bestimmung von Acetylen in flüssigem Sauerstoff 421.

Jacob, K. D., Rader, L. F. und Tremearne, T. H. Citratlöslichkeit von Phosphaten 237.
Jacobson, H. F. siehe v. Grosse, A.
Jacobson, M. G. Untersuchung von Gasen auf Sauerstoff 421.
Jahr, F. siehe Jander, G.
Jander, G. und Jahr, F. Maßanalyse. 2. Aufl. 136 [L].
Jander, G. und Pfundt, O. Apparatur zur Leitfähigkeitstitration 441.

Jaulmes, P. Analyse der flüchtigen Säuren im Wein 306.

Jendrassik, L. und Falcsik-Szabó, E. Bestimmung von Nitriten mit dem Pulfrich-Stufenphotometer 437.

Jenny, H. Bestimmung des Kalibedürfnisses von Böden 447.

Jezler, A. Cholesterinbestimmung als Leberfunktionsprüfung 239.

Jirgensons, Br. Untersuchung von Casein 128.

Johnson, K. R. siehe Mehlig, J. P.

Jordan, C. B. siehe Tzucker, R.

Josephson, B. und Jungner, G. Analyse der Galle zur Bestimmung der Gallensäuren 149.

Juckenack, A. siehe Holthöfer, H.

Jungner, G. siehe Josephson, B.

Kamatani, E. Bestimmung des wasserlöslichen Kalis in Mischdüngern 245.

Kaminski, F. Bestimmung des Calciums in Thomasmehl 236.

Kapsenberg, G. Apparatur für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren 79.

Kawaguchi, S. Mikrobestimmung der Gallensäuren 150.

Kawe, A. Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedürfnisses von Böden 450.

Keevil, N. B. siehe Bent, H. E.

Keiser, B. Identifizierung von 2-Aminoäthanol 229.

Kertscher, F. Pflanzen und Ansetzen von Neubauer-Vegetationsversuchen 449.

Keys, A. B. Bestimmung der Gesamtbasen in biologischen Flüssigkeiten 229.

Kilpi, S. Potentiometrische Säure-Basen-Titrationen 359.

Kirk, E. Bestimmung von Lecithin, Cephalin, ätherunlöslichen Phosphatiden und Cerebrosiden 153. — Bestimmung der Cerebroside aus dem Gehirn 154. — Bestimmung von Cerebrosiden aus den Erythrocyten 155.

Klapholz, R. siehe Rappaport, F.

Kleïnau, W. siehe Grimmer, W.

Klinger, P. und Koch, W. Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl durch elektrolytische Rückstandsisolierung 137.

Kluge, H. Anwendbarkeit des Ammoniumsulfat-Grenzserums der Milch bei serologischen Untersuchungen 178.

Knecht, E. und Atack, F. W. Bestimmung von Molybdän mit Methylenblau 168.

Knecht, E. und Hibbert, Eva. Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse 164.

Kniphorst, L. C. E. siehe Kruisheer, C. I.

Kniphorst, L. C. E. und Kruisheer, C. I. Bestimmung von 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und Diacetyl in Gärungsprodukten und Wein 304.

Knippenberg, E. siehe Alten, F.

Knop, J. und Kubelková-Knopová, O. N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Redoxindikator 183.

Koch, W. siehe Klinger, P.

Kocsis, E. A. und Biró, K. 5-Aminosalicylsäure als Fluorescenzindikator 94.

Köhler, R. siehe Hellmers, J.H.; Loebe, R.

König, J., Hasenbäumer, J. und Meyering, H. Konduktometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Begleitsubstanzen 440.

Koerber, W. siehe Berl, E.

Köszegi, D. und Solt, A. Jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden in Anwesenheit von Carbonaten 52.

Köttgen, P. Bestimmung der leichtlöslichen und sorptiv gebundenen Ionen im Boden 448.

Kofler, L. Mikrochemische Bestimmung des optischen Brechungsvermögens geschmolzener Substanzen 416.

Kolarow, N. Über die Flüchtigkeit des Kaliumsulfats bzw. Natriumsulfats bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums als K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 399. — Zusammenhang zwischen der Dampfspannung und der Korngröße von Krystallsystemen 399.

Kolkwitz, R. und Tödt, F. Einfache Untersuchungen von Boden und Wasser mit Ausblicken auf die Boden- und Gewässerkunde 146 [L].

Kolthoff, I. M. Titration von Hydrochinon mit Dichromat 357. — Acidimetrische Titration von p-Hydroxybenzoesäure 405.

Kolthoff, I. M. und Sarver, L. A. Spektrophotometrische Messung der Lichtabsorption von Diphenylbenzidinviolett 189.

Korenman, I. M., Lyssenko, A. M. und Morduschenko, Ch. W. Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer 302.

Korkisch, F. siehe Hecht, F.

Korshujew, A. S. Räumliche Verteilung von Düngemitteln im Boden 451.

Kothe, H. siehe Kröner, W.

Kramer, B. und Howland, J. Bestimmung von Calcium 381.

Krauß. Bestimmung des Kalibedürfnisses von Böden 447.

Kröner, W. und Kothe, H. Bestimmung der Trockensubstanz 322, 334.

Kröner, W., Reischel, W. und Bögel, G. Beziehungen zwischen Refraktion und Konzentration von Dextrin 324, 334.

Kröner, W., Reischel, W. und Höppner, W. Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte von Stärkehydrolysaten 321.

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran 221.

van 't Kruijs, M. J. Bestimmung von Bariumsulfat bei Gegenwart von Stoffen, die das Resultat beeinflussen 253.

Kruisheer, C. I. siehe Kniphorst, L. C. E.

Kruisheer, C. I., Vorstman, N. J. M. und Kniphorst, L. C. E. Bestimmung kleiner Mengen Oxymethylfurfurol in Süßweinen 144.

Kubelková-Knopová, O. siehe Knop, J.

Kühnel Hagen, S. und Salomonsen, E. Die titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers bei Anwesenheit von viel Zinn sowie von Eisen und Zinn 344.

Kuhlberg, Leonid M. und Pressmann, Sch. Je. Mikroanalyse pharmazeutischer Präparate mit Hilfe von Farbreaktionen 316.

Kuhn, C. S. Lösewirkungen von flüssigem Propan 146.

Kuhn, R., Hand, D. B. und Florkin, M. Bestimmung von Peroxydasen 13.

Kuhn, R. und Wassermann, A. Polarität von Substituenten am Benzolkern 405.

Kushner, J. B. Bestimmung von Gold in galvanischen Cyanidlösungen 372.

Kyllingstad, O. S. siehe Raeder, M. G.

Lambrechts, A. UV-Spektrographie 207.

Lankelma, H. P. siehe Selker, M. L.

Larsson, E. Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren 405.

Lassieur, A. Bestimmung von Kohlendioxyd 422.

Lehmann, W. siehe Wießmann, H.

Le Moal, A. siehe Warcollier, C.

Leonhardt, H. und Moeser, W. Ein chlorometrisches Bestimmungsverfahren für l-Ascorbinsäure 3.

Lepper, W. Über den Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze, seine Beseitigung durch direkte Perchloratfällung und bei der üblichen Überchlorsäure-Methode 243. — Bestimmung von wasserlöslichem Kali in Kalidüngesalzen 244.

Leroux, D. Einfluß der Zerreibung landwirtschaftlicher Böden auf den Gehalt ihrer Wasserextrakte 449.

Lesesne, S. D. und Lochte, H. L. Halbmikro-Fraktionierkolonne 368.

Leulier, A. und Pinet, L. Chlorierung und Bromierung der Oxybenzoesäuren 413.

Levenson, J. J. Untersuchung von Harnstoffharzen 459.

Levy, M. und Doisy, E. A. Einfluß der Borsäure auf die Oxydation einiger einfacher Zucker 336.

Lieb, Hans. Extraktion biologischer Stoffe 160.

Liegeois, R. Direkte Bestimmung von Natrium 293.

Lieneweg, F. Potentiometrische Titrationsverfahren 291.

Linderstrøm-Lang, K. Titration der p-Oxybenzoesäure 405.

Lochte, H. L. siehe Lesesne, S. D.

Loebe, R., Köhler, R. und Abel, A. Tonbestimmung in Böden 458.

Loofmann, H. siehe Alten, F.

Lovett-Janison, P. und Nelson, J. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.
Lucas, H. D. siehe Redemann, C. E.
Ludwig, H. siehe Bode, H.
Lundell, G. E. F. Elektrolytische Bleibestimmung 33, 52.
Lux, H. Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse 430 [L].
Lynch, L. J. und Scholar, R. P. Untersuchung von Oxydasen 175.
Lyssenko, A. M. siehe Korenman, I. M.

Macek, J. siehe Majer, Vladimir.
Macy, I. G. siehe Williams, H. H.
Madis, W. siehe Szebellédy, L.
Maheshwari, G. L. und Iha, J. B. Potentiometrische Titration von Blei mit gepufferten Schwefelwasserstofflösungen 357.
Maize, R. F. siehe Read, J. T.
Majer, Vladimir. Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens 257.
Majer, Vladimir und Macek, J. Schnellbestimmung von $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4'', $Pb^{\cdot\cdot}$ und PbO_4''' 257, 262.
Malik, I. I. siehe Singh, B.
Malvezin, Ph. Untersuchung trokkener Weine und Nichtlikörweine 306.
Mannkopf, R. und Peters, C. Spektrographische Analyse 133.
Markley, K. S. siehe Detwiler, S. B.
Marshall, W. W. siehe Pierce, W. C.
Martin, R. und Castaing. Verwendung von Casein als Schönungsmittel 308.
Martyntschenko, I. und Schimko, A. Potentiometrische Bestimmung von Eisen, Titan und Molybdän in Erzen, Schlacken und Ferrotitan 356.
Matsukawa, D. Ascorbinsäure-Oxydase 12.
Matthes, H. Quantitative Bestimmungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers 280, 288.
Matthes, H. und Wagner, B. Bestimmungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers 280, 288.
Matwejewa, T. W. siehe Bobko, J. W.
Mautner, I. Bestimmung des Nährstoffgehaltes von Böden 450.
May, P. L. siehe Nasini, A. G.
Maynard, L. A. siehe Ellis, G.
Means, T. H. siehe Whitney, M.
Mecklenburg, W. siehe Biltz, W.
Mehlig, J. P. und Johnson, K. R. Nachweis von Magnesium mittels p-Nitrobenzolazoresorcinols 132.
Meier, K. siehe Brüning, K.
Merres, E. siehe Ziegelmayer, W.
Merz, A. R. siehe Ross, W. H.
Meurice, R. und Cartiaux, J. Bestimmung der verschiedenen Stickstoff-Formen in Mischdüngemitteln 233.
Meyer, F. O. W. siehe Hartmann, F. K.
Meyering, H. siehe König, J.
Meyrowitz, R. siehe Hart, D.
Michael, G. siehe Giesecke, F.
Michaelis, L. siehe Rona, P.
Michalski, E. Elektrometrische Bestimmung von QuecksilberI neben QuecksilberII 293.
Michel, A. siehe Ferré, L.
Mika, J. Büretten für elektrometrische Mikrotitrationen 364.
Miller, M. siehe Niklas, H.
Mine Safety Appliances Company. Untersuchung von Gasen auf Sauerstoff 421.
Minibeck, H. Mikro-Fluorescenzphotometer 367.
Mitscherlich, E. A. und Beutelspacher, H. Kjeldahlbestimmung bei Anwesenheit von Nitraten im Boden 438.
Moeser, W. siehe Leonhardt, H.
Mogerman, W. D. siehe Scherrer, J. A.
Mohler, H. Absorptionsspektrophotometrie von Lösungen im kurzwelligen Ultraviolett 206, 209.
Mohler, H. und Hämmerle, W. Absorptionsspektrophotometrische Bestimmung von Benzylalkohol in Kirschwasser 202. — Unterscheidung des Kirschwassers von seinen Verfälschungen 202, 207. — Mikrountersuchung von Kirschwasser 208.
Mohler, H. und Pólya, J. Absorptionsspektren einiger aromatischer Ester 202. — Lösungsspektren chemischer Kampfstoffe 209.

Mohler, H. und Sorge, J. Spektrographische Untersuchung von chemischen Kampfstoffen 207.
Mohrhenn, H. G. G. siehe Ingold, Ch. K.
Morduschenko, Ch. W. siehe Korenman, I. M.
Morris, Mark M. Analyse der flüchtigen Säuren im Wein 306.
Moser, H. Arbutingehalt der Birn- und Bärentraubenblätter 315.
Mowssissjan, J. M. Kohlenstoffbestimmung im Humus 456.
Müller, F. W. Colorimetrische Bestimmung von Neubauer-Phosphorsäure 445.
Mulwani, B. T. und Pollard, A. G. Bestimmung kleiner Mengen Natrium in Salzböden 439.

McNabb, W. M. siehe Deischer, C. K.
Naedler, V. V. Spektralanalytische Bestimmung von Silber 57.
Nash, A. W. siehe Brancker, A. V.
Nasini, A. G. und May, P. L. Bestimmung von Spuren Sauerstoff in Gasen 420.
Natelson, S. siehe Sobel, A. E.
Nelson, G. H. siehe Reid, J. D.
Nelson, J. siehe Lovett-Janison, P.
Němec, A. Bestimmung von Phosphat im Boden 447.
Neuenschwander-Lemmer, Nelly siehe Stock, A.
Neusstrujewa, M. W. Elektrolytische Bleibestimmung 33, 52.
Mac Nevin, W. M. und Baxley, W. H. Mikrobestimmung von organisch gebundenem Chlor 229.
Newton, A. und Buckler, E. J. Bestimmung von Methylpropan 226.
Niculescu, M. Der Einfluß der Borsäure auf die Caramelisierung der Zuckerarten 335.
Nielsen, I. St. und Wolffbrandt, C. G. Bestimmung einiger Sulfanilamidverbindungen 317.
Nikitina, Je. I. Mikrobestimmung von Kupfer und Zink in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 224. — Mikrobestimmung geringer Mengen Natrium in metallischem Aluminium und Silumin 380.
Niklas, H. und Miller, M. Sorptionsverhältnisse beim Mikrodüngungsversuch 450.
Nölke, F. Titrimetrische Bestimmung des freien Cyanids in Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink und Messing 6.
Noetzel, O. Nachweis von Wermutwein in weinhaltigen Getränken und von entwermutisiertem Wein 311.
Nylén, P. und Wigren, N. Einführung in die Stöchiometrie 420 [L].

Okuma, K. siehe Suitsu, K.
Oliva, V. siehe Grau, C. A.
Olive, Marie siehe Delaville, M.
Ott, M. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.
Owe, A. W. Photoelektrische Fällungstitrationen 268.
Owen, B. B. und Foering, Louise. Werte für das Normalpotential der Silber-Silberbromid-Elektrode 360.

Paleni, A. Bestimmung des Ölgehaltes in ölhaltigen Samen und Mehlen 79.
Pamfilov, A. V. und Blagonravova, A. A. Elektrolytische Bleibestimmung 30, 51.
Pape, H. Quantitative Analyse von Zirkonmineralien 1.
Parks, L. M. siehe Hecht, B. P.
Patzsch, H. Lagerbeständigkeit einiger pharmazeutischer Zubereitungen 315.
Paulssen, L. M. Sedimentationsanalyse von Adsorptionskohle 318.
Peiwe, J. W. Bestimmung des Kaliums in mit Natriumchlorid hergestellten Bodenauszügen 446. — Bestimmung des austauschfähigen Aluminiums im Boden 457.
Percs, E. Nachweis von Nitrit auch neben Nitrat 294.
Peters, C. siehe Mannkopf, R.
Pfeiffer, P. Herstellung von Chromienchlorid 225.
Pfundt, O. siehe Jander, G.
Phillippot, E. siehe Banga, J.
Pierce, W. C., Torres, O. R. und Marshall, W. W. Qualitative spektrographische Analyse im Lichtbogen mittels Graphitelektroden 132.
Pinet, L. siehe Leulier, A.
Pollard, A. G. siehe Higgins, J. C.; Mulwani, B. T.
Pollinger, A. siehe Willstätter, R.

Pólya, J. siehe Mohler, H.
Pop, A. siehe Spacu, G.
Pope, F. G. und Wood, A. S. Methyl- und Äthylester der p-Oxybenzoesäure 412.
Popp, M. Bestimmung des Kaliums in sulfathaltigen Mischdüngern 234.
Popp, M. und Contzen, J. Untersuchung von Humusdüngemitteln 237.
Popp, M. und Westerhoff, H. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln 235.
Pozdena, L. Untersuchungen an Profilen und Einzelproben von Hoch- und Flachmoortorfen 453. — Humusbestimmungsmethoden 454.
Pressmann, Sch. Je. siehe Kuhlberg, Leonid M.
Puri, A. N. Titrimetrische Bestimmung des austauschfähigen Kalkes in carbonatfreien Mineralböden 456. — Bestimmung des austauschfähigen Natriums, Kaliums, der Austauschkapazität und des Alkalisationsgrades 457.

Rader, L. F. siehe Jacob, K. D.
Raeder, M. G. und Kyllingstad, O. S. Quantitative Abscheidung kleiner Goldmengen aus Lösungen durch Mikroelektrolyse 370.
Rankin, W. R. siehe Self, P. A. W.
Rappaport, F. und Engelbergh, H. Bestimmung von Cholesterin 238.
Rappaport, F. und Klapholz, R. Bestimmung von Cholesterin 238.
Raub, E. Zur Bestimmung des freien Cyanids in Messing- und Zinkbädern 6.
Ray, Fr. Earl. UV-Lichtabsorptionsspektrum von Whisky 314.
Rây, P. R. und Sarkar, T. Ch. Mikrobestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer oder Silber und Quecksilber mittels Chinaldinsäure 223.
Read, J. T. und Maize, R. F. Bestimmung von Quecksilber in Komplexsalzen, Tabletten und Salben 317.
Redemann, C. E. und Lucas, H. D. Identifizierung von Estern 78.
Rehmann, A. siehe Singh, B.
Reid, J. D., Nelson, G. H. und Aronovsky, S. I. Bestimmung von Cellulose in faserigen landwirtschaftlichen Abfallprodukten 227.
Reimers, F. Bestimmung des Theophyllins in Euphyllin und Theophyllin-Natriumacetat 113. — Beiträge zur analytischen Chemie der p-Oxybenzoesäureester 404.
Reindollar, W. F. Nitritstickstoff-Maßlösungen 429.
Reinhold, J. G. und Wilson, D. W. Analyse der Gallensäuren 149.
Reischel, W. siehe Kröner, W.
Reisner, J. Bestimmung von Peroxydasen 19.
Reith, J. F. und van Dijk, C. P. Mikro-Jodbestimmung 383.
Rengachari, S. siehe Dey, B. B.
Renz, C. Über Thallium 186.
Rhodes, F. H. siehe Winding, C. C.
Ribéreau-Gayon, J. Untersuchungen der kolloiden Erscheinungen im Wein 308. — Behandlung der Weine mit Eisen II-cyanid 309.
Ricci, J. E. siehe Soth, G. C.
Richter, M. Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart 419 [L].
Rinck, A. siehe Wagner, B.
Ringbom, A. Über photoelektrische Fällungstitrationen 263.
Roberts, H. L., Beardsley, C. L. und Taylor, L. V. Bestimmung von Eisen in flüssigen Nährmitteln 434.
Rogers, W. S. Bodenfeuchtigkeitsmesser 459.
Rona, P. und Michaelis, L. Adsorption von Farbstoffen an Filtrierpapier 82.
Ronzio, A. R. Halbmikro-Stickstoffbestimmung 230.
Roos, O. Bestimmung des Nährstoffzustandes von Böden 457. — Siehe auch Goy, S.
Rosenbaum, E. J. siehe v. Grosse, A.
Rosenheim, O. Nachweis von Ergosterin 151.
Rosenthaler, L. Methylester der p-Oxybenzoesäure 412.
Ross, W. H., Beeson, K. C., White, L. M. und Merz, A. R. K_2O-Bestimmung in superphosphathaltigen Mischdüngern 235.
Roßmann, Br. Herstellung, Untersuchung und Beurteilung von Weinbrandbohnen 314.

Rost, Fr. siehe Hegemann, Fr.
Roy, A. C. siehe Chopra, R. N.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rudolph, W. Die Vitamine der Hefe 148 [L].
Russell, J. J. siehe Beamish, F. E.
Ruthardt, K. siehe Seith, W.
Rzymkowski, J. Titration von Chinhydron mit Thiosulfat 357.

Sabalitschka, Th. Baktericide Eigenschaften der p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester 410.
Sabalitschka, Th., Dietrich, K. R. und Böhm, E. Über die baktericide Wirkung der p-Oxybenzoesäureester 404.
Sackett, W. G. und Stewart, Laura C. Bestimmung der Kalibedürftigkeit von Böden 450.
Salomonsen, E. siehe Kühnel Hagen, S.
Sand, H. J. S. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.
Sarkar, T. Ch. siehe Rây, P. R.
Sarver, L. A. siehe Kolthoff, I. M.
Sauerlandt, W. Beurteilung organischer Dünger 237.
Schaefer, E. Potentiometrische Bestimmung von Kupfer und Molybdän nebeneinander in Stahl 354.
Schaposchnikoff, W. G. Zur Kenntnis der substantiven Färbeerscheinungen 251.
Scharrer, K. und Schorstein, H. Bestimmung des Kaligehaltes in Mischdüngern 235.
Scheele, W. Bestimmung der Humussäuren in humushaltigem Material 451.
Scheele, W. und Steinke, Leonore. Molekularer Zustand der Humussäuren 453.
Scheinziss, O. G. Mikromaßanalytische Bestimmung von Kalium 380.
Schemjakin, F. M. und Wolkowa, W. A. Potentiometrische Titration von Cer, Lanthan und Thorium mit Ferrocyanid 356.
Scherrer, J. A., Bell, R. K. und Mogerman, W. D. Elektrolytische Bleibestimmung 33, 52.
Schimko, A. siehe Martyntschenko, I.
Schmidt, H. G. Serumeisenbestimmung mit o-Phenanthrolin 81.
Schmidt, Ingeborg siehe Richter, M. Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart 419 [L].
Schmitt, L. Colorimetrische Bestimmung von Neubauer-Phosphorsäure 445.
Schönrock, O. Beziehungen zwischen Refraktion und Konzentration von Rohrzuckerlösungen 324, 334.
Scholar, R. P. siehe Lynch, L. J.
Schorstein, H. Konduktometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Begleitsubstanzen 440. — Siehe auch Scharrer, K.
Schretter, O. Gravimetrische und volumetrische Methode zur Bestimmung des Anilins in Diphenylamin 24.
Schulek, E. und Rózsa, P. Über die quantitative Bestimmung von einigen p-Aminobenzol-sulfonamid-Derivaten 96. — Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung des Theophyllins in Arzneigemischen 112.
Schulte, L. siehe Giesecke, F.
Schultze, F. siehe Wagner, B.
Schulz, A. P. und Steinhoff, G. Bestimmung der Dichte von Zuckerlösungen 323, 334.
Schulze, Konrad. Jodometrische Bestimmung von Theophyllin 113.
Schwarz, G. Photographisches Silber-Gelatinepapier als Reagens in der Tüpfelanalyse 427.
Scott, E. W. und Treon, J. F. Colorimetrische Bestimmung von primären Mononitroparaffinen 78.
Scott, M. siehe Beamish, F. E.
Segeberg, H. Elektrometrische Titration der pflanzenschädlichen Schwefelsäure in Moorböden 457.
Seith, W. und Ruthardt, K. Chemische Spektralanalyse. 2. Aufl 419 [L].
Sekera, F. Strukturanalyse des Bodens 459.
Self, P. A. W. und Rankin, W. R. Bestimmung von Theophyllin 113.
Selker, M. L., Burk, R. E. und Lankelma, H. P. Laboratoriumskolonne mit niedrigem Inhalt 422.
Sharp, A. G. siehe Beckel, A. C.
Shoemaker, J. S. Beurteilung der Qualität von Trauben nach der Saftfärbung und dem Gehalt an Zucker und Säure 307.

Shukis, A. und Tallman, R. C. Bestimmung von Quecksilber nach W. H. Rauscher 214.
Silberberger, R. Über die Bestimmung von Schwefelsäure 245.
Silver, S. H. siehe Crowell, W. R.
Silverman, L. Schnellbestimmung von Kupfer in Ferromolybdän, Calciummolybdat usw. 432.
Simeon, F. siehe Twyman, F.
Simon, K. Herstellung von Humusextrakten mit neutralen Mitteln 451. — Colorimetrische Bestimmung von Humussäuren 452.
Sindlinger, Fr. siehe Herrmann, R.
Singh, B. und Ilahi, I. Potentiometrische Titration von ThalliumI-, ZinnII-, QuecksilberI-, AntimonIII- und ArsenIII-salzen sowie von Rhodanid, Tetrathionat, Hydrazinsulfat, Permanganat und Dichromat 358.
Singh, B. und Malik, I. I. Potentiometrische Titration von Jod, Dichromat, EisenIII-cyanid, KupferII-salz und Wasserstoffperoxyd 359.
Singh, B. und Rehmann, A. Potentiometrische Titration von Hydrochinon, Chinhydron, Hydrazinchlorid, Kaliumjodid, Natriumbisulfit und Natriumnitrit bzw. Jodat, Permanganat, Dichromat und Chromat 359.
Singh, B. und Singh, S. Potentiometrische Titration von Jodid, EisenII-ammoniumsulfat, ThalliumI-, ArsenIII- und AntimonIII-salzen sowie von Bromat, Jodat, Permanganat und Dichromat 358.
Singh, S. siehe Singh, B.
Sirk, H. Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker 131 [L].
Sitharaman, M. V. siehe Dey, B. B.
Smith, G. Frederick siehe Duke, F. R.
Smith, G. Frederick und Getz, C. A. Herstellung und Haltbarkeit cerometrischer Lösungen 429.
Smith-D'Ans. Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. 8. Aufl. 136 [L].
Snell, E. E. und Strong, F. M. Mikrobiologische Bestimmungsmethode für Riboflavin 318.
Sobel, A. E., Drekter, I. J. und Natelson, S. Bestimmung von Cholesterin 239, 240.
Sørensen, S. P. L. Phosphatpuffer 17.
Solt, A. siehe Köszegi, D.
Sorge, J. siehe Mohler, H.
Soth, G. C. und Ricci, J. E. Volumetrische Bestimmung von Selenaten 433.
Spacu, G. und Pop, A. Mikroschnellbestimmung von Antimon 225.
Spiker, A. L. siehe Crowell, W. R.
Springer, U. Colorimetrische Bestimmung der Humussäuren 452.
Spruyt, J. Verhalten von Peroxydasen gegenüber l-Ascorbinsäure 12.
Stadtmann, D. F. Beziehungen zwischen Refraktion und Konzentration von Glycerin 324, 334.
Steinhoff, G. siehe Schulz, A. P.
Steinke, Leonore siehe Scheele, W.
Stewart, Laura C. siehe Sackett, W. G.
Stock, A. Mikrobestimmung von Quecksilber 294.
Stock, A. und Neuenschwander-Lemmer, Nelly. Mikrobestimmung von Quecksilber 294.
Stöckli, A. Bestimmung der Kalibedürftigkeit von Böden 449.
de Stoecklin, E. Untersuchung von Peroxydasen 12.
Stoll, A. siehe Willstätter, R.
Stollenwerk, W. siehe Hager, G.
Strishewski, I. I. siehe Iolsson, L. M.
Strong, F. M. siehe Snell, E. E.
Subrahmanyan, V. Aufschluß von Bodenproben mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure 439.
Süllmann, H. Reaktion von Ascorbinsäure mit Cerisulfat 4.
Suitsu, K. und Okuma, K. Nachweis von Magnesium mittels p-Nitrobenzolazoresorcinols 132.
Sutter, H. siehe Wieland, H.
Swanger, W. H. Analyse von Goldlegierungen 67.
Szebellédy, L. und Madis, W. Oxydimetrische Bestimmung von Hydrazin mit Kaliumbromat 294.
Szebellédy, L. und Viczián, B. Reduktometrische Bestimmung von Gold mit arseniger Säure 371.
Szent-Györgyi, A. siehe Banga, J.

Täufel, K., Thaler, H. und Widmann, G. Vorkommen von Squalen 152.
Tallman, R. C. siehe Shukis, A.
Taylor, L. V. siehe Roberts, H. L.
Teiss, J. W. und Wagner, O. R. Acidi- und alkalimetrische Bestimmmungen unter Verwendung von Kupfer-Wolfram-Elektroden 292.
Teitelbaum, M. siehe Grimmer, W.
Terlet, H. und Briau, A. Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln 236.
Thaler, H. siehe Täufel, K.
Theorell, H. Reversible Spaltung einer Peroxydase aus Meerrettich und Rüben 12.
Thiłenius, R. Eine Gasbürette mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen 385.
Thomas, R. P. siehe Fisher, R. Anderson.
Thun, R. Beziehungen zwischen den Phosphorsäure- und Kaligehalten in Böden 448.
Timmermann, E. und Huntenburg, W. Nachweis des Zuckerzusatzes zum Wein 142.
Tödt, F. siehe Kolkwitz, R.
Torres, O. R. siehe Pierce, W. C.
Tóth, Katharine siehe Csokán, P.
Trauth, Fr. siehe Bässler, K.
Tremearne, T. H. siehe Jacob, K. D.
Treon, J. F. siehe Scott, E. W.
Trimble, H. M. Methode zum Vereinigen von Thermoelementpaaren 210.
Tscherniack, J. siehe Bach, A.
Turbet siehe Chelle.
Twyman, F. und Simeon, F. Spektrographische Analyse 133.
Tzucker, R. und Jordan, C. B. Prüfung von Ingwer 318.

Uhl, F. A. Überprüfung der Methode von P. Lederle zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 398.

Vageler, P. und Alten, F. Böden des Nil und Gash 446. — Kohlenstoffbestimmung im Humus 455.
Valaer, P. und Frazier, W. H. Veränderungen von Whisky während einer 4jährigen Lagerung 314.
Valdés, L. siehe del Fresno, C.
Vascautanu, Elisabeth siehe Cernatesco, R.
Vasiliadis, C. Wasserdampfmethode zur Verdrängung der adsorbierten Kationen aus dem Bodenkomplex 449.
Vaubel, W. Untersuchung der Kalidüngesalze 244.
Vesterberg, R. Bestimmung von o-Phthalsäurebisdiäthylamid 316.
Viczián, B. siehe Szebellédy, L.
Vienneau, E. M. siehe Ayres, G. H.
Vitte siehe Chelle.
Vogel, H. Chemie und Technik der Vitamine 148 [L].
Vogt, Ernst. Gehalt des Weines an Nichtzuckerstoffen 311.
Voicu, J. Einfluß der Borsäure auf Mikroorganismen im Boden 335.
Volz, A. Wassergehaltsschwankungen des Bodens 459.
Vorstman, N. J. M. siehe Kruisheer, C. I.
Vortmann, G. Elektrolytische Bleibestimmung 31, 51.

Wagner, B. Untersuchungen mit dem Eintauchrefraktometer 280, 288. — Siehe auch Matthes, H.
Wagner, B., Rinck, A. und Schultze, F. Einstellung von Normallösungen mit Hilfe des Zeissschen Eintauchrefraktometers 280, 288.
Wagner, O. R. siehe Teiss, J. W.
Walbum, L. E. Phosphatpuffer 86.
Walden, G. H., Hammett, L. P. und Edmonds, S. M. Eisenbestimmung mit dem Silberreduktor 215.
Walker, R. H. siehe Dean, H. L.
Walkley, A. Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden 456.
Wanag, G. Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. III. Nachweis primärer Aminogruppen mittels Bindons 119. — Reinigung von Aminen 126.
Wandrowsky, B. siehe Alten, F.
Warcollier, C. und Le Moal, A. Verhältnis von Saccharose, Glucose und Fructose in Apfelsäften während der Gärung 311.

Wassermann, A. siehe Kuhn, R.
Weber, H. siehe Willstätter, R.
Wehrmann, O. Bestimmung des Kalkbedarfs der Böden 457.
Weisberg, L. Bestimmung von Gold in galvanischen Cyanidlösungen 372.
Wenger, P. siehe Cimerman, Ch.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Corbaz, A. Mikrobestimmung von Kobalt mit Anthranilsäure 298, 299.
Westerhoff, H. siehe Popp, M.
White, L. M. siehe Ross, W. H.
Whitney, M., Gardner, F. D., Briggs, L. B. und Means, T. H. Konduktometrische Titration von Calcium in Gegenwart von Begleitsubstanzen 440.
Widmann, G. siehe Täufel, K.
Wiegner, H. Apparat zur Bestimmung der Zusammensetzung von Böden 458.
Wieland, H. Über die Oxydation der sekundären und tertiären aromatischen Amine 183.
Wieland, H. und Sutter, H. Untersuchung von Peroxydasen 22.
Wießmann, H. und Lehmann, W. Untersuchungen über die Kationenaufnahme durch die Pflanzen 446.
Wigren, N. siehe Nylén, P.
Wilcox, L. V. Bestimmung von Bor in Pflanzenmaterial 462.
Willecke siehe Hebler.
Williams, H. H., Erickson, B. N., Avrin, I., Bernstein, S. S. und Macy, I. G. Bestimmung des Cephalins in den Phosphorlipoiden 156.
Willstätter, R. Untersuchung von Peroxydasen 13.
Willstätter, R. und Heiss, H. Über die Konstitution des Purpurogallins 19, 20.
Willstätter, R. und Pollinger, A. Untersuchung von Peroxydasen 13.
Willstätter, R. und Stoll, A. Untersuchung von Peroxydasen 13.
Willstätter, R. und Weber, H. Bestimmung von Peroxydasen 13.
Wilson, D. W. siehe Reinhold, J. G.
Wilson, John B. Bestimmung des Methylalkohols in alkoholischen Erzeugnissen 303.
Winding, C. C. und Rhodes, F. H. Mikromanometer 360.
Winkler, L. W. Theobromin, Theophyllin und Coffein 114. — Bestimmung von Phosphat 259, 262.
Wirtz, H. Über die Trennung von Tantal und Niob II 88. — Siehe auch Brüning, K.
Wohlmann, Erika. Zinnbestimmung durch Titration mit Methylenblau 161.
Wolff, O. Beziehungen zwischen Trockensubstanz und Refraktion von Stärkesirupen 322, 334.
Wolffbrandt, C. G. siehe Nielsen, I. St.
Wolkowa, W. A. siehe Schemjakin, F. M.
Wood, A. S. siehe Pope, F. G.
Woodman, R. M. Schaulinien für das ternäre System Toluol-Essigsäure-Wasser 213.

Zeisset, W. siehe von der Heide, C.
Ziegelmayer, W. Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. 2. Aufl. 141 [L].
Ziegelmayer, W. und Merres, E. Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Pflege und Lagerung 142 [L].
Zinzadze, Sch. R. Molybdänblaureagens 444.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abfallprodukte, faserige landwirtschaftliche, Bestimmung von Cellulose 227.
Aceton, Bestimmung in Weinalkoholen 303.
4(4'-Acetylaminobenzolsulfonamino) Benzolsulfonamid, Bestimmung 96, 108.
Acetylen, Bestimmung in flüssigem Sauerstoff 421.
Acetylmethylcarbinol, Bestimmung in Gärungsprodukten und Wein 304.
Acetylsalicylsäure, Farbreaktion 316.
Adsorption, innere, Untersuchung in Salzkrystallsystemen 289.
Adsorptionskohle, Sedimentationsanalyse 318.
Äthanolamin, Nachweis mit Bindon 127; Identifizierung mit Phthalsäure 229.
m-N-Äthylaminophenol, Nachweis mit Bindon 126.
d-Alanin, Nachweis mit Bindon 127.
Albucid, Bestimmung 96, 108.
Albucid-Septuron, bromometrische Bestimmung 317.
Albumin, Nachweis mit Bindon 127.
Aliphatische Verbindungen, gasvolumetrische Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff 140.
Alkohol, Bestimmung des Gehaltes in Wein 303.
Alkoholische Erzeugnisse, Bestimmung des Methylalkohols 303.
Aluminium, Bestimmung des austauschfähigen im Boden 457. — Metallisches, Mikrobestimmung geringer Mengen Natrium 380.
Aluminiumlegierungen, Mikrobestimmung von Kupfer und Zink 224.
Ambesid, Bestimmung 96, 108.
Amidochlorquecksilber, titrimetrische Bestimmung in Emulsionscreme 316.
ω-Amino-acetophenon, Nachweis mit Bindon 127.
2-Aminoäthanol, Identifizierung mit Phthalsäure 229.
Aminobenzaldehyd, Nachweis mit Bindon 123.
Aminobenzoesäure, Nachweis mit Bindon 123.
Aminobenzoesäureester, Nachweis mit Bindon 123.
p-Aminobenzolsulfonamid-Derivate, Bestimmung 96.
N-p-Aminobenzolsulfonylacetamid, bromometrische Bestimmung 317.
m-Aminobenzolsulfosäure, Nachweis mit Bindon 124.
o-Aminobenzylalkohol, Nachweis mit Bindon 123.
Aminobuttersäure, Nachweis mit Bindon 127.
5-Amino-2-chlor-pyridin, Nachweis mit Bindon 124.
p-Aminodiäthylanilin, Nachweis mit Bindon 124.
m-Aminodimethylanilin, Nachweis mit Bindon 124.
p-Amino-diphenylaminsulfosäure, Nachweis mit Bindon 124.
Aminogruppen, primäre, Nachweis mit Bindon 119.
α-Aminoisovaleriansäure, Nachweis mit Bindon 127.
2-Amino-5-jodbenzoesäure, Nachweis mit Bindon 123.
Aminonaphthol, Nachweis mit Bindon 122.
1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Nachweis mit Bindon 124.
5-Amino-2-oxy-pyridin, Nachweis mit Bindon 124.
Aminophenol, Nachweis mit Bindon 122.
p-Amino-phenoxyessigsäureäthylester, Nachweis mit Bindon 123.
d, l-α-Amino-phenylessigsäure, Nachweis mit Bindon 127.
Aminophthalsäure, Nachweis mit Bindon 123.

Aminophthalsäurehydrazid, Nachweis mit Bindon 123.
5-Aminosalicylsäure, Anwendung als Fluorescenzindikator 94.
Aminothymol, Nachweis mit Bindon 122.
6-Aminotoluol-disulfosäure-(3,4), Nachweis mit Bindon 124.
Aminozimtsäure, Nachweis mit Bindon 123.
p-Aminozimtsäureäthylester, Nachweis mit Bindon 124.
Ammoniak, Bestimmung in frischen Pflanzen 441.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Düngemitteln 231.
Ammonium, Mikro-Abtrennung von Zink mit o-Oxychinolin 218.
Anilin, gravimetrische und volumetrische Bestimmung in Diphenylamin 24.
α-Anilino-triphenylmethan, Nachweis mit Bindon 126.
Anisidin, Nachweis mit Bindon 123.
Anorganische Analyse (H. Lux) 430 [L].
Anorganische Chemie (A. Smith-J. D'Ans) 136 [L].
Antifebrin, Farbreaktion 316.
Antimon, Mikro-Schnellbestimmung mit Chromienchlorid 225.
AntimonIII-salze, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat bzw. Kaliumchlorat 358.
Antipyrin, Farbreaktion 316.
d-Arginin, Nachweis mit Bindon 127.
Arsanilsäure, Nachweis mit Bindon 124.
Arsen, Bestimmung in Traubenmost und Wein 307.
ArsenIII-salze, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat bzw. Kaliumchlorat 358.
Arsenverbindungen, Halbmikro-Schnellbestimmung durch Colorimetrie 226.
Arzneigemische, titrimetrische Bestimmung von Theophyllin 112.
l-Ascorbinsäure, chlorometrische Bestimmung 3.
Asparagin, Nachweis mit Bindon 127.
Asparaginsäure, Nachweis mit Bindon 127.
Autoöl, gewichtsanalytische Bestimmung von Blei 334.

Bäder, Kupfer und Zink enthaltende, titrimetrische Bestimmung von freiem Cyanid 6.
Bariumsulfat, photometrische Ausfällung 270.
Benzaläthylamin, Nachweis mit Bindon 127.
Benzalalanin, Nachweis mit Bindon 124.
9-Benzal-2-aminofluoren, Nachweis mit Bindon 124.
Benzalmethylamin, Nachweis mit Bindon 127.
Benzaltoluidin, Nachweis mit Bindon 124.
Benzylalkohol, absorptionsphotometrische Bestimmung in Kirschwasser 202.
p-Benzylaminobenzolsulfonamid, Bestimmung 96, 108.
Bernsteinsäure, potentiometrische Titration 360.
Bindon, Anwendung zum Nachweis primärer Aminogruppen 119.
Bitterstoffe, Nachweis in wermuthaltigem Wein 312.
Blei, Mikronachweis und Mikrobestimmung mit Jodwasserstoffsäure 224. — Bestimmung, nach dem Chromatverfahren 395; schnellelektrolytische als BleiIV-oxyd 30; potentiometrische mit Hilfe gepufferter Schwefelwasserstofflösungen 357; gewichtsanalytische in Flugmotorenöl oder Autoöl 334; spektralanalytische in Silber 56.
BleiII-Ion, gravimetrische Halbmikro-Schnellbestimmung nach dem Winklerschen Verfahren 257.
Blindversuche, Berechnung beim Titrieren 64.
Blut, Bestimmung von Cholesterin 238, 239; Mikrobestimmung der Sulfanilamidverbindungen 317.
Blutkörperchen, rote, Bestimmung von Lecithin, Cephalin, ätherunlöslichen Phosphatiden und Cerebrosiden 153, 155.
Blutserum, Mikrobestimmung von Magnesium 381.
Boden, Untersuchung (R. Kolkwitz und F. Tödt) 146 [L]; 437. — Bestimmung, von Stickstoff 439; konduktometrische von Calcium 440; titrimetrische von Chlor 441; titrimetrische von Bor 441; colorimetrische der Phosphorsäure 443; von Kalium 446; des adsorptiv gebundenen Kaliums 447; des Kalibedürfnisses 447; des Düngebedürfnisses für Kalium und Phosphorsäure 450; der Humussäuren 451; von Humus 454;

von Kohlenstoff 455, 456; des austauschfähigen Kalkes 456; des austauschfähigen Aluminiums 457; des pH-Wertes 457; der hygroskopischen Feuchtigkeit 459; des Wassergehaltes 459; der Korngröße 459. — Beziehungen der im Auszug ermittelten Phosphorsäure- und Kaliwerte zu den Neubauer-Werten 448. — Einfluß der Dispersität auf den Gehalt des Wasserextraktes 449, 457. — Einwirkung der Salzsäure 458.

Bor, Bestimmung, in Pflanzenmaterial 462; titrimetrische in Böden 441.

Borsäure, Einfluß auf die Caramelisierung der Zuckerarten 335.

Borsäurelösung, Berechnung des Blindwertes beim Titrieren 64, 65.

Bromanilin, Nachweis mit Bindon 122.

Bromat, potentiometrische Titration 358.

Bromid, systematischer Nachweis neben Rhodanid, Jodid und Chlorid 424.

Bromwasser, potentiometrische Titration mit Thiosulfat 292.

Bronze, titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers 347.

Büretten zur elektrometrischen Mikrotitration 364.

Butanol, Bestimmung in Harnstoffharzen 461.

Butylanilin, Nachweis mit Bindon 126.

2,3-Butylenglykol, Bestimmung in Gärungsprodukten und Wein 304.

Calcium, Bestimmung, in Thomasmehl 236; konduktometrische im Boden 440; Mikrotitration 380.

Calcium-Ion, gravimetrische Halbmikro-Schnellbestimmung nach dem Winklerschen Verfahren 257.

Calciummolybdat, Schnellbestimmung von Kupfer 432.

Cantharidin, Titration 315.

Caramelisierung von Zuckerarten, Einfluß der Borsäure 335.

Carosche Säure, potentiometrische Bestimmung 292.

Casein, Nachweis mit Bindon 127. — Verwendung als Weinschönungsmittel 308.

Cellulose, Bestimmung in faserigen landwirtschaftlichen Abfallprodukten 227.

Cephalin, Bestimmung, in Plasma, roten Blutkörperchen oder Geweben 153; in den Phosphorlipoiden 156.

Cer, potentiometrische Titration mit Eisen II-cyanid 356.

Cerebroside, Bestimmung, in Plasma, roten Blutkörperchen oder Geweben 153; im Gehirn 154.

Cerometrische Lösungen, Herstellung und Haltbarkeit 429.

Chemisches Praktikum für Mediziner (H. Bode und H. Ludwig) 419 [L].

Chemosept, bromometrische Bestimmung 317.

Chinhydron, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.

Chlor, titrimetrische Bestimmung in Böden 441; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen mittels eines Bombenrohres 229.

Chloranilin, Nachweis mit Bindon 122.

Chlorid, systematischer Nachweis neben Rhodanid, Jodid und Bromid 424.

Chlorkalium, Bestimmung von Kalium 233.

Chlorphenylendiamin, Nachweis mit Bindon 122.

Chlorwasser, potentiometrische Titration mit Thiosulfat 292.

Cholesterin, Bestimmung in biologischen Substanzen 238, 239.

Chromat, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.

Conglutin, Nachweis mit Bindon 127.

Cyanid, freies, titrimetrische Bestimmung in galvanischen Bädern 6.

Cyanidlösungen, galvanische, Bestimmung von Gold 372.

Cyclische Verbindungen, gasvolumetrische Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff 140.

Cystein, Nachweis mit Bindon 127.

Deriphyllin, titrimetrische Bestimmung von Theophyllin 112, 117.

Deseptyl, Bestimmung 96, 108.

Destillationsapparat zur Untersuchung von Fetten 436.

Destillationskolonne 422.

Dextrin, Beziehungen zwischen Trokkensubstanz, Refraktion und Dichte 321.

Dextrose, Beziehungen zwischen Trokkensubstanz, Refraktion und Dichte 321.

Diacetyl, Bestimmung in Gärungsprodukten und Wein 304.

Diaminoanisol, Nachweis mit Bindon 122.

Diaminobenzoesäure, Nachweis mit Bindon 123.
p, p'-Diaminobenzophenon, Nachweis mit Bindon 123.
2,3-Diaminobutan, Nachweis mit Bindon 127.
2,4-Diamino-diphenylamin, Nachweis mit Bindon 124.
2,3-Diaminofluoren, Nachweis mit Bindon 124.
Diamino-β-naphthol, Nachweis mit Bindon 122.
Diaminophenol, Nachweis mit Bindon 122.
1,3-Diaminopropanol, Nachweis mit Bindon 127.
Dianilidobernsteinsäure, Nachweis mit Bindon 126.
o-Dianisidin, Nachweis mit Bindon 123.
Diazoaminobenzol, Nachweis mit Bindon 124.
p-Dibenzalbenzidin, Nachweis mit Bindon 124.
Dichromat, potentiometrische Titration 358, 359.
Dinitrobenzidin, Nachweis mit Bindon 122.
Diphenylamin, gravimetrische und volumetrische Bestimmung von Anilin 24.
Drahtschneider für Glasröhren 210.
Düngebedürfnis, Bestimmung, für Kali 447, 450; für Phosphorsäure 450.
Düngemittel, Analyse 230. — Untersuchung mit Hilfe der Röntgenanalyse 235. — Bestimmung der Phosphorsäure 235, 236. — Organische, Beurteilung 237.

Edestin, Nachweis mit Bindon 127.
Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung im Stahl durch elektrolytische Rückstandsisolierung 137.
Eisen, Bestimmung, in flüssigen Nährmitteln 434; potentiometrische in Erzen, Schlacken und Ferrotitan 356; Titration mit N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Indikator 192; Mikrobestimmung mit dem Silberreduktor 215.
EisenII, colorimetrische Bestimmung mit α, α'-Dipyridyl oder mit o-Phenanthrolin 81.
EisenII-ammoniumsulfat, potentiometrische Titration 358.
EisenIII-cyanid, potentiometrische Titration 359.
Eisen-Dipyridyl, Adsorption an Filtern 81.
Eisen-Phenanthrolin, Adsorption an Filtern 81.
Elektrometrische Mikrotitration, Büretten 364.
Elektyl, Bestimmung 96, 108.
Emulsionscreme, titrimetrische Bestimmung von Amidochlorquecksilber 316.
Erdalkalihydroxyde, jodometrische Bestimmung in Anwesenheit von Carbonaten 52.
Ergosterin, Nachweis 151.
Erythrocyten, Bestimmung der Cerebroside 153, 155.
Erze, potentiometrische Bestimmung von Titan, Eisen und Molybdän 356.
Esidron, titrimetrische Bestimmung von Theophyllin 112, 117.
Euphyllin, titrimetrische Bestimmung von Theophyllin 112, 117.
Extrakt, Bestimmung im Wein 306.

Fachzeitschrift, deutsche chemische (H. Harff) 131 [L].
Faeces, Schätzung der Fette 152.
Fällungstitrationen, photoelektrische 263.
Farbenlehre (M. Richter) 419 [L].
Ferromolybdän, Schnellbestimmung von Kupfer 432.
Ferrotitan, potentiometrische Bestimmung von Titan, Eisen und Molybdän 356.
Ferrowolfram, Schnellbestimmung von Kupfer 432.
Fette, Schätzung in Faeces 152. — Destillationsapparat zur Untersuchung 436.
Fettgehalt, Bestimmung in Samen und Mehlen 79.
Flavin, Nachweis in Weißweinen 308.
Flüchtige Säuren, Bestimmung im Wein 306.
Flüssigkeitssysteme, ternäre, Schaulinien 213.
Flugmotorenöl, gewichtsanalytische Bestimmung von Blei 334.
Fluorescenzindikator, 5-Aminosalicylsäure 94.
Formaldehyd, Bestimmung in Harnstoffharzen 460.
Fumarsäure, potentiometrische Titration 360.

Gärungsprodukte, Bestimmung von 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und Diacetyl 304.
Galenische Pharmazie (W. Brandrup) 314 [L].
Galle, Analyse 149.
Gallensäuren, Bestimmung 149; Mikrobestimmung 150.
Galvanische Bäder, titrimetrische Bestimmung von freiem Cyanid 6.
Galvanische Cyanidlösungen, Bestimmung von Gold 372.
Gasanalyse (F. Bayer) 131 [L].
Gasbürette, mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen 385.
Gase, Bestimmung, von Sauerstoff 421; von geringen Mengen Sauerstoff 420; colorimetrische kleiner Mengen Kohlenmonoxyd 421.
Gasgemische, quantitative Analyse 422.
Gehirn, Bestimmung der Cerebroside 154.
Gewebe, Bestimmung von Lecithin, Cephalin, ätherunlöslichen Phosphatiden und Cerebrosiden 153.
Gewichtsanalyse, praktische Bedeutung des Winklerschen Verfahrens 257.
Gewichtsveränderungen bei Ofentemperaturen, fortlaufende Beobachtung 237.
Glasröhren, Drahtschneider 210.
Glucosamin, Nachweis mit Bindon 127.
Glutaminsäure, Nachweis mit Bindon 127.
Glycerin, Bestimmung im Wein 306. — Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte 321.
Glycyl-l-leucin, Nachweis mit Bindon 127.
Glycyl-l-tryptophan, Nachweis mit Bindon 127.
Glycyl-l-tyrosin, Nachweis mit Bindon 127.
Glykokoll, Nachweis mit Bindon 127.
Gold, Bestimmung, reduktometrische mit arseniger Säure 371; in Zahngoldlegierungen 70; in Kupellationsperlen 375; spektralanalytische in Silber 56; in galvanischen Cyanidlösungen 372; spektrographische Halbmikrobestimmung im Pyrit 369. — Quantitative elektrolytische Halbmikroabscheidung kleiner Mengen aus Lösungen 370.
Gummistopfen, Loslösen von Thermometern, Röhren usw. 210.

Halbmikroanalyse, qualitative, Apparate 211.
Halbmikro-Fraktionierkolonne 368.
Halogen, Mikrobestimmung durch Verbrennung 382.
Harn, elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber 296.
Harnstoffharze, chemische Untersuchung 459.
Heeres-Sanitätswesen (Heeres-Sanitätsinspektion) 315 [L].
Histamin, Nachweis mit Bindon 127.
Histidin, Nachweis mit Bindon 127.
H-Säure, Nachweis mit Bindon 124.
Humus, Bestimmung 454; von Kohlenstoff 455, 456.
Humusdüngemittel, Untersuchung und Beurteilung 237.
Humussäuren, Bestimmung in humushaltigem Material 451.
Hydrazin, oxydimetrische Bestimmung und Mikrobestimmung mit Kaliumbromat 294.
Hydrazinchlorid, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.
Hydrazinsulfat, potentiometrische Titration 358.
Hydrochinon, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.

Indium, Bestimmung in Zahngoldlegierungen 71.
Indol, Nachweis mit Bindon 126. — Colorimetrische Bestimmung mit Dimethylaminobenzaldehyd 228.
Ingwer, Prüfung 318.
Innere Adsorption, Untersuchung in Salzkrystallsystemen 289.
Iridium, Bestimmung, in Zahngoldlegierungen 68; in Kupellationsperlen 377.

Jod, Bestimmung, volumetrische mittels der Mikrobombe 383; mittels des Ameisensäure-Brom-Verfahrens 383. — Apparat zur Bestimmung 212.
Jodanilin, Nachweis mit Bindon 122.
Jodat, potentiometrische Titration 358, 359.
Jodid, systematischer Nachweis neben Rhodanid, Bromid und Chlorid 424.

— Potentiometrische Titration 358, 359.

Kalidüngesalze, Sulfatfehler bei der Untersuchung nach der Perchloratmethode und seine Beseitigung 243.

Kalium, Bestimmung, mikrovolumetrische 380; gravimetrische als K_2SO_4 399; in Düngemitteln 233; in sulfathaltigen Mischdüngern 234; in superphosphathaltigen Mischdüngern 235; spektralanalytische in Pflanzen und Böden 446; in Bodenauszügen 446; des adsorptiv gebundenen in Böden 447. — Mikro-Abtrennung von Zink mit o-Oxychinolin 218. — Verwertbarkeit in wasserunlöslichen Rückständen von Mischdüngern 450.

Kaliumjodid, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.

Kaliumsulfat, Flüchtigkeit bei der gravimetrischen Bestimmung von Kalium 399.

Kalk, titrimetrische Bestimmung des austauschfähigen in carbonatfreien Mineralböden 456.

Kalkphosphate, Bestimmung der Phosphorsäure 232.

Kirschwasser, absorptionsphotometrische Bestimmung von Benzylalkohol 202.

Kobalt, Bestimmung als Co_3O_4 241; Mikrobestimmung, durch Bildung von Mischkrystallen mit Quecksilberrhodanid 302; mit Anthranilsäure 298; mit α-Nitroso-β-naphthol 301.

Kobalt II - salze, refraktometrische Bestimmung 279.

Kochwissenschaft (W. Ziegelmayer) 141 [L].

Kohlendioxyd, konduktometrische Bestimmung 422.

Kohlengas, quantitative Analyse 422.

Kohlenmonoxyd, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Gasen 421.

Kohlenstoff, Bestimmung, im Humus 455, 456; im Boden 456; gasvolumetrische Halbmikrobestimmung in aliphatischen und cyclischen Verbindungen 140.

Kolloide Erscheinungen, Untersuchung im Wein 308.

Korngröße, Bestimmung in Bodenaufschlämmungen 459.

Kupellationsperlen, Platinmetall enthaltende, Analyse 374.

Kupfer, Bestimmung, nephelometrische mit Salicylaldoxim 224; in Zahngoldlegierungen 72; potentiometrische, neben Molybdän im Stahl 354; titrimetrische Schnellbestimmung in Gegenwart von Zinn und Eisen 344; spektralanalytische in Silber 56; Schnellbestimmung, in Ferromolybdän, Calciummolybdat usw. 432; Mikrobestimmung, durch Bildung von Mischkrystallen mit Quecksilberrhodanid 302; in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 224.

Kupferlegierungen, jodometrische Bestimmung von Silber 373; titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers 344.

Kupfer II-salz, potentiometrische Titration 359.

Lävulosin, Nachweis im Wein 145.

Lanthan, potentiometrische Titration mit Eisen II-cyanid 356.

Larocain, Nachweis mit Bindon 124.

Lebensmittelchemie (W. Ziegelmayer) 141 [L]; (W. Ziegelmayer und E. Merres) 142 [L].

Lebensmittelgesetz (H. Holthöfer und A. Juckenack) 302 [L].

Lecithin, Bestimmung in Plasma, roten Blutkörperchen oder Geweben 153.

Leichtmetallanalyse (H. Ginsberg) 431 [L].

Leucin, Nachweis mit Bindon 127.

l-Leucyl-glycin, Nachweis mit Bindon 127.

d-Leucyl-glycylglycin, Nachweis mit Bindon 127.

l-Leucyl-l-tyrosin, Nachweis mit Bindon 127.

Lithium, Mikrotrennung von Zink mit o-Oxychinolin 218.

d-Lysin, Nachweis mit Bindon 127.

Magnesium, Nachweis mit p-Nitrobenzolazoresorcinol 132. — Bestimmung als Magnesiumammoniumphosphat 293; Mikrobestimmung in reinen Lösungen und im Blutserum 381.

Magnesiumlegierungen, Mikrobestimmung von Kupfer und Zink 224.

Maleinsäure, potentiometrische Titration 360.

Maltose, Beziehungen zwischen Trokkensubstanz, Refraktion und Dichte 321.
Maltosesirup, Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte 321.
Mangan, Mikrotrennung von Zink mit o-Oxychinolin 220.
Maßanalyse (G. Jander und F. Jahr) 136 [L].
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker (H. Sirk) 131 [L].
Mehle, Bestimmung des Ölgehaltes 79.
Melubrin, jodometrische Titration 316.
Menthol-Isomere, Trennung und Bestimmung 78.
Mescalin, Nachweis mit Bindon 127.
Metanilsäure, Nachweis mit Bindon 124.
Methylalkohol, Bestimmung in alkoholischen Erzeugnissen 303.
p-N-Methylaminobenzoesäure, Nachweis mit Bindon 126.
p-N-Methylaminophenol, Nachweis mit Bindon 126.
N-Methylanthranilsäure, Nachweis mit Bindon 126.
N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure, Anwendung als Redoxindikator 183.
Methylen-di-o-anisidin, Nachweis mit Bindon 126.
Methylen-di-p-phenetidin, Nachweis mit Bindon 126.
Methylenphenylamin, Nachweis mit Bindon 124.
Methylindol, Nachweis mit Bindon 126.
N-Methyl-naphthylamin, Nachweis mit Bindon 126.
Methylpropan, Bestimmung 226.
Metol, Nachweis mit Bindon 126.
Mikrofiltertiegel 364.
Mikro-Fluorescenzphotometer 367.
Mikro-Gewichtsanalyse, anorganische (F. Hecht und J. Donau) 136 [L].
Mikromanometer 360.
Mikroscheidegerät zur Trennung flüssiger Phasen 363.
Mikro-Trockenapparat 363.
Mikroviscosimeter 362.
Milch, Bestimmung von Eisen 434.
Mineralböden, carbonatfreie, titrimetrische Bestimmung des austauschfähigen Kalkes 456.
Mischdüngemittel, Bestimmung von Stickstoff 233. — Verwertbarkeit des Kaliums in wasserunlöslichen Rückständen 450. — Sulfathaltige, Bestimmung von Kalium 234. — Superphosphathaltige, Bestimmung von K_2O 235.
Molekulardimensionen, elektrometrische Ermittlung 360.
Molybdän, potentiometrische Bestimmung, neben Kupfer im Stahl 354; in Erzen, Schlacken und Ferrotitan 356.
Monoäthanoläthylendiamin, Nachweis mit Bindon 127.
Monoäthanolamin, Identifizierung mit Phthalsäure 229.
Mononitroparaffine, primäre, colorimetrische Bestimmung 78.
Most, Bestimmung von Arsen 307. — Berechnung der Zuckermenge für die Verbesserung 309. — Beziehung zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt 310.
Nährmittel, flüssige, Bestimmung von Eisen 434.
Naphthionsäure, Nachweis mit Bindon 124.
Naphthylamin-(1)-sulfosäure-(2), Nachweis mit Bindon 124.
Natrium, Bestimmung, gravimetrische als Na_2SO_4 399; direkte als Tripelacetat 293; kleiner Mengen in Salzböden 439; Mikrobestimmung, nach der Uranyl-Zinkacetatmethode 379; geringer Mengen in metallischem Aluminium und Silumin 380. — Mikrotrennung von Zink mit o-Oxychinolin 218.
Natriumbisulfit, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.
Natriumnitrit, potentiometrische Titration mit Chloramin T 359.
Natriumphenylpyrazolonaminomethansulfonat (Melubrin), jodometrische Titration 316.
Natriumsulfat, Flüchtigkeit bei der gravimetrischen Bestimmung von Natrium 399.
Neosanamid, Bestimmung 96, 108.
Neospiran, Bestimmung von o-Phthalsäurebisdiäthylamid 316.
Neo-Uliron, Bestimmung 96, 108.
Nichtmetallische Einschlüsse, Bestimmung im Stahl durch elektrolytische Rückstandsisolierung 137.

Nickel, Nachweis und Bestimmung geringer Mengen im Silber 254. — Bestimmung in Zahngoldlegierungen 73.
Nigma, Bestimmung 96, 108.
Niob, Trennung von Tantal 88.
Nitranilin, Nachweis mit Bindon 122.
Nitratstickstoff, Bestimmung in Düngemitteln 231.
Nitrit, Nachweis mit Trypanrot auch neben Nitrat 294. — Bestimmung kleinster Mengen in Pflanzensubstanz 437.
Nitritstickstoff-Maßlösungen, Untersuchung 429.
Nitroäthan, colorimetrische Bestimmung 78.
7-Nitro-2-aminofluoren, Nachweis mit Bindon 122.
4-Nitro-o-phenylendiamin, Nachweis mit Bindon 122.
Nitrotoluidin, Nachweis mit Bindon 122.
Novocain, Nachweis mit Bindon 124.

Öle, Destillationsapparat zur Untersuchung 436.
Ölgehalt, Bestimmung in Samen und Mehlen 79.
Organe, Bestimmung von Plasmalogenen 159; elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber 296.
Organische Chemie, theoretische Grundlagen (W. Hückel) 139 [L].
Organische Verbindungen, Mikrobestimmung von Chlor mittels eines Bombenrohres 229.
d-Ornithin, Nachweis mit Bindon 127.
Oxalsäure, Nachweis neben Weinsäure 28.
p-Oxybenzoesäureester, analytische Chemie 404.
Oxymethylfurfurol, Vorkommen im Wein 143, 146.

Pafaleptin, Bestimmung von o-Phthalsäurebisdiäthylamid 316.
Palladium, Bestimmung, in Zahngoldlegierungen 75; in Kupellationsperlen 375.
Pantocain, Nachweis mit Bindon 126.
Paraffine, Identifizierung 79.
Paraffingemische, Analyse 79.
Pepton, Nachweis mit Bindon 127.
Permanganat, potentiometrische Titration 358, 359.
Peroxydasen, Bestimmung, colorimetrische, mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol und l-Ascorbinsäure 12; potentiometrische der Wirksamkeit 357. — Reindarstellung 20. — Vorkommen in pflanzlichen und tierischen Stoffen 173.
Perschwefelsäure, potentiometrische Bestimmung 292.
Pflanzen, Bestimmung, von Ammoniak 441; colorimetrische von Phosphorsäure 443 ff.; spektralphotometrische von Kalium 446.
Pflanzensubstanz, Bestimmung, kleinster Mengen Nitrit 437; von Stickstoff 439; von Bor 462. — Vorkommen von Peroxydasen 173.
Pharmazeutische Präparate, Farbreaktionen 315.
Pharmazie, galenische (W. Brandrup) 314 [L].
Phenacetin, Farbreaktion 316.
Phenetidin, Nachweis mit Bindon 123.
Phenylalanin, Nachweis mit Bindon 127.
p-Phenylendiaminsulfosäure, Nachweis mit Bindon 124.
Phenylglycin, Nachweis mit Bindon 126.
β-Phenyl-β-oxy-äthylamin, Nachweis mit Bindon 127.
Phosphate, Citratlöslichkeit 237.
Phosphatide, Bestimmung in Plasma, roten Blutkörperchen oder Geweben 153. — Untersuchung 156, 157.
Phosphorlipoide, Bestimmung von Cephalin 156.
Phosphorsäure, Bestimmung, durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 398; in Düngemitteln 232, 236; colorimetrische in Düngemitteln 235; in Pflanzen 443 ff.
Photoelektrische Fällungstitrationen 263.
o-Phthalsäurebisdiäthylamid, Bestimmung 316.
Plasma, Bestimmung von Lecithin, Cephalin, ätherunlöslichen Phosphatiden und Cerebrosiden 153, 155.
Plasmalogene, Bestimmung 158; in Organen 159.
Platin, Bestimmung, in Zahngoldlegierungen 76; in Kupellationsperlen 374.
Platinmetalle, Trennung bei der Analyse von Zahngoldlegierungen 73.

Plumbat-Ion, gravimetrische Halbmikro-Schnellbestimmung nach dem Winklerschen Verfahren 257.

Potentiometrie 291, 354. — Bestimmung, von Chlor- oder Bromwasser 292; von Caroscher Säure, Wasserstoffperoxyd und Perschwefelsäure 292; von Wolfram 356; der Wirksamkeit von Peroxydasen 357; von Kupfer und Molybdän nebeneinander im Stahl 354; von Titan, Eisen und Molybdän in Erzen, Schlacken und Ferrotitan 356; Titration, von Blei mit Hilfe gepufferter Schwefelwasserstofflösungen 357; von Cer, Lanthan und Thorium mit EisenII-cyanid 356; vergleichsweise Titration von Fumar-, Malein- und Bernsteinsäure 360. — Acidi- und alkalipotentiometrische Bestimmungen 292. — Genauigkeit von Säure-Base-Titrationen 359. — Ausführung oxydi- bzw. reduktometrischer Titrationen 358, 359. — Bezugselektrode 291. — Normalpotential der Silber-Silberbromid-Elektrode 360.

l-Prolin, Nachweis mit Bindon 127.

Prontosil, Bestimmung 96, 108.

Propan, flüssiges, Lösewirkungen 146.

Pyramidon, Farbreaktion 316.

Pyrit, spektrographische Halbmikrobestimmung von Gold 369.

Pyrrolidin, Nachweis mit Bindon 127.

Quecksilber, Mikronachweis und Mikrobestimmung 297. — Bestimmung, titrimetrische 214; in Komplexsalzen, Tabletten und Salben 317; elektrolytische Mikrobestimmung 294; in Harn, Wein, Organen usw. 296.

QuecksilberI, elektrometrische Bestimmung neben QuecksilberII 293.

QuecksilberI-salze, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 358.

Rhodanid, systematischer Nachweis neben Jodid, Bromid und Chlorid 424. — Potentiometrische Titration 358.

Rhodium, Bestimmung, in Zahngoldlegierungen 75; in Kupellationsperlen 377.

Riboflavin, mikrobiologische Bestimmung 318.

Ronin, Bestimmung 96, 108.

Rückstandsisolierung, elektrolytische, im Stahl 137.

Rührer, wasserfester 211.

Saccharose, Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte 321.

Säure-Basen-Titrationen, potentiometrische, Genauigkeit 359.

Salben, Bestimmung von Quecksilber 317.

Salicylsäure, Farbreaktion 316.

Salzböden, Bestimmung kleiner Mengen Natrium 439.

Salzkrystallsysteme, Untersuchung der inneren Adsorption 289.

Samen, Bestimmung des Ölgehaltes 79.

Sauerstoff, Bestimmung, von Acetylen 421; in Gasen 421; von Spuren in Gasen 420.

Schaulinien, in Zweiflüssigkeitsphasensystemen 66; in ternären Flüssigkeitssystemen 213.

Schlacken, potentiometrische Bestimmung von Titan, Eisen und Molybdän 356.

Schneideapparat für Glasröhren 210.

Selenate, volumetrische Bestimmung 433.

Serin, Nachweis mit Bindon 127.

Serum, Bestimmung, von Plasmalogenen 159; von Cholesterin 238, 239; Mikrobestimmung von Magnesium 381.

Silber, Nachweis und Bestimmung geringer Mengen Nickel 254. — Bestimmung, jodometrische 373; in Zahngoldlegierungen 67; in Kupellationsperlen 374. — Spektralanalytische Untersuchung 56.

Silber-Gelatinepapier, Anwendung als Reagens in der Tüpfelanalyse 427.

Silberreduktor, Anwendung zur Mikrobestimmung von Eisen 215.

Silumin, Mikrobestimmung geringer Mengen Natrium 380.

Sirup, Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte 321.

Spektralanalyse (W. Seith und K. Ruthardt) 419 [L]. — Qualitative, im Lichtbogen mit Graphitelektroden 132.

Squalen, Vorkommen 152.

Stärkehydrolysate, Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte 321.

Stahl, Bestimmung, nichtmetallischer Einschlüsse durch elektrolytische Rückstandsisolierung 137; potentiometrische von Kupfer und Molybdän nebeneinander 354.
Stickstoff, Bestimmung, in Düngemitteln 231, 232, 233; in Pflanzen und Bodenproben 439.
Stöchiometrie (P. Nylén und N. Wigren) 420 [L].
Streptocid, Farbreaktion 316.
Succinyl-Ambesid, Bestimmung 96, 108.
p-Succinylaminobenzolsufonamid, Bestimmung 96, 108.
Süßwein, Nachweis von Oxymethylfurfurol 146.
Sulfanilamidverbindungen, bromometrische Bestimmung 317; Mikrobestimmung im Blut 317.
2-Sulfanil-aminopyridin, Nachweis mit Bindon 124.
Sulfanilsäure, Nachweis mit Bindon 124.
Sulfanilsäureamid, Nachweis mit Bindon 124.
Sulfanilsäuredimethylamid, Nachweis mit Bindon 124.
Sulfapyridin, Bestimmung 96, 108.
Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze nach der Perchloratmethode und seine Beseitigung 243.
Sulfat-Ion, gravimetrische Halbmikro-Schnellbestimmung nach dem Winklerschen Verfahren 257.
Sulfazol, Bestimmung 96, 108.
Superphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure 232.
Sylvinit, Bestimmung von Kalium 233.

Tabletten, Bestimmung von Quecksilber 317.
Tantal, Trennung von Niob 88.
Taurin, Nachweis mit Bindon 127.
Ternäre Flüssigkeitssysteme, Schaulinien 213.
Tesaurismus, Untersuchung der Lipoide und Lipide 159.
Tetra-(anilinomethyl)-methan, Nachweis mit Bindon 126.
Tetrachlorbenzidin, Nachweis mit Bindon 122.
Tetrathionat, potentiometrische Titration 358.
Thallium I-salze, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat bzw. Kaliumchlorat 358.
Theophyllin, titrimetrische Bestimmung in Arzneigemischen 112.
Thomasmehl, Bestimmung, der Phosphorsäure 233; von Calcium 236.
Thorium, potentiometrische Titration mit Eisen II-cyanid 356.
Tierische Stoffe, Vorkommen von Peroxydasen 173.
Titan, potentiometrische Bestimmung in Erzen, Schlacken und Ferrotitan 356.
Titanperoxydlösungen, Beständigkeit 66.
Titrationen, Berechnung von Blindversuchen 64.
Toluidinsulfosäure, Nachweis mit Bindon 124.
o-Tolylglycin, Nachweis mit Bindon 126.
Torf, Untersuchung 453.
Trauben, Beurteilung der Qualität 307.
Traubenmost, Bestimmung von Arsen 307.
Triaminobenzoesäure, Nachweis mit Bindon 123.
Triaminochlorbenzol, Nachweis mit Bindon 122.
Triaminophenol, Nachweis mit Bindon 123.
Triaminoresorcin, Nachweis mit Bindon 123.
Tribromanilin, Nachweis mit Bindon 122.
l-Tryptophan, Nachweis mit Bindon 127.
Tüpfelanalyse, Anwendung von photographischem Silber-Gelatinepapier 427.
Tutocain, Nachweis mit Bindon 124.
Tyramin, Nachweis mit Bindon 127.
Tyrosin, Nachweis mit Bindon 127.

Uliron, Nachweis mit Bindon 124. — Bestimmung 96, 108.
Ultraseptyl, Bestimmung 96, 108.
Uran, Mikrotitration mit Cadmium als Reduktionsmittel 379. — Mikrotrennung von Zink mit o-Oxychinolin 218.
Urin, Mikrobestimmung der Sulfanilamidverbindungen 317.

Vakuumdestillation, Vorlage mit Kühlmantel 423.
Vitamin A, Bestimmung mit dem photoelektrischen Colorimeter 436.

Vitamine (H.Vogel; W. Rudolph) 148 [L].

Wägefehler durch Temperaturdifferenzen 423.
Wasser, Untersuchung (R. Kolkwitz und F. Tödt) 146 [L].
Wassergehalt, Bestimmung in Böden 459.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Messung (F. Fuhrmann) 210 [L].
Wasserstoffperoxyd, potentiometrische Bestimmung 292, 359.
Wein, Nachweis, des Zuckerzusatzes 142; von Lävulosin 145; von Wermutwein und von entwermutisiertem Wein 311. — Vorkommen von Oxymethylfurfurol 143, 146. — Bestimmung, des Alkoholgehaltes 303; von 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und Diacetyl 304; des Extraktes 306; von Glycerin 306; von flüchtiger Säure 306; von Arsen 307; von Flavin 308; elektrolytische Mikrobestimmung von Quecksilber 296. — Untersuchung der kolloiden Eigenschaften 308. — Verwendung von Casein als Schönungsmittel 308. — Toxikologische Untersuchung der Blauschönung 309. — Untersuchung des weißen Bruchs 309. — Berechnung der Zuckermenge für die Verbesserung 309.
Weinalkohole, Bestimmung von Aceton 303.
Weißweine, Nachweis von Flavin 308.
Wermutwein, Nachweis in weinhaltigen Getränken 311.
Whisky, Untersuchung der Veränderungen während der Lagerung 314.
Wismut, spektralanalytische Bestimmung in Silber 56. — Mikrotrennung von Zink mit o-Oxychinolin 220.
Wolfram, potentiometrische Bestimmung 356.

Zahngoldlegierungen, quantitative Analyse 67.
Zink, Bestimmung, in Zahngoldlegierungen 73; spektralanalytische in Silber 56; Mikrobestimmung, mit o-Oxychinolin 216; in Gegenwart von Kupfer oder Silber und Quecksilber mit Chinaldinsäure 223; in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 224. — Mikrotrennung mit o-Oxychinolin, von Ammonium, Kalium, Natrium und Lithium 218; von Mangan bzw. Wismut 220; von Uran 221.
Zinklösungen, Berechnung des Blindwertes beim Titrieren 64.
Zinn, Bestimmung, durch Titration mit Methylenblau 161; in Zahngoldlegierungen 68; spektralanalytische in Silber 56.
Zinnbronzen, titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers 347.
Zinn II-salze, potentiometrische Titration mit Kaliumjodat 358.
Zirkon, Empfindlichkeit der Fällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure 1.
Zuckerarten, Einfluß der Borsäure auf die Caramelisierung 335.
Zuckerzusatz, Nachweis im Wein 142.
Zweiflüssigkeitsphasensysteme, Schaulinien 66.